

# **Aplicação de embalagens biodegradáveis na conservação de barras de frutas sensíveis à desidratação**

Vera Sofia Alfarrobinha Reis

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Alimentar**

Orientadores: Doutora Maria Isabel Nunes Januário

Doutor Vítor Manuel Delgado Alves

## **Júri:**

Presidente: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Associada com  
Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutora Isabel Maria Rôla Coelho, Professora Auxiliar com Agregação da  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Doutora Maria Isabel Nunes Januário, Professora Auxiliar do Instituto  
Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, orientadora

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de deixar uma palavra de agradecimento aos meus professores orientadores, Professora Doutora Isabel Januário e Professor Doutor Vítor Alves, por todo o empenho e disponibilidade demonstrados ao longo da tese.

Obrigada à Wild Bran pela sua colaboração no fornecimento das amostras para a realização do presente estudo.

Agradeço imenso aos meus pais por todo o apoio e compreensão que demonstraram ao longo dos últimos meses. O seu encorajamento e motivação foram determinantes para continuar a tese apesar de alguns contratempos.

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de três películas à base de materiais biodegradáveis (poliácido láctico (PLA), amido (à base de Mater-Bi®) e celulose (NatureFlex)), na conservação de uma barra de frutas sensível à desidratação.

Aquando da caracterização das películas, verificou-se que as de PLA e Amido apresentaram a mesma capacidade de adsorção de vapor de água, sendo este nulo para todos os valores de  $a_w$  estudados. A película NatureFlex apresentou uma maior capacidade de adsorção, aumentando de 0% para  $a_w = 0,2$ , até 36,4% (base seca) para  $a_w = 0,92$ .

A película NatureFlex foi a menos permeável ao vapor de água ( $WVP = 0,18 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s). As de PLA e Amido apresentaram um valor de permeabilidade de cerca de 10 vezes superior.

Em termos de propriedades mecânicas, a película NatureFlex foi a que apresentou uma maior tensão na rutura em testes de tensão axial (85 MPa), enquanto que a de PLA foi a mais forte em testes de perfuração, com uma tensão de perfuração de 5,11 MPa. Ambos os materiais demonstraram ainda ser os mais resistentes à deformação elástica nos testes de tensão axial, apresentando um módulo de Young de 1001 e 797 MPa, respetivamente. Já a película de Amido, apesar de ter revelado menor tensão de rutura e de perfuração, foi a que apresentou o maior valor de deformação antes de quebrar, 1,70 (tensão axial) e 1,02 (perfuração).

Nos estudos de shelf-life das barras de frutas, à temperatura ambiente e dois valores de humidade relativa diferentes (22% e 61%), monitorizou-se o teor de humidade, o valor de  $a_w$  e a textura (dureza e adesividade). A película NatureFlex foi a mais eficaz na manutenção da humidade e textura da barra em ambos os ensaios, com valores muito semelhantes aos das barras após o fabrico, destacando-se das películas PLA e Amido, que se comportaram de forma semelhante.

**Palavras-chave:** Películas biodegradáveis, Barra de frutas, Textura, Teor de humidade, *Shelf-life*

## Abstract

The objective of the present work was to study the performance of three bio-based and biodegradable films (poly-acid lactic (PLA), starch (Mater-Bi® based) e cellulose (NatureFlex)) in the preservation of dehydration-sensitive fruit bars.

PLA and starch films presented the same water vapour adsorption profile, which was null for all  $a_w$  values studied. The NatureFlex showed a higher water vapour adsorption capacity, increasing from 0% at  $a_w = 0,2$  until 36,4% (dry basis) at  $a_w = 0,92$ .

The NatureFlex film provided the higher water vapour barrier (WVP =  $0,18 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s). On the other hand, PLA and starch films showed WVP values 10 times higher than NatureFlex.

In what concerns the mechanical properties, NatureFlex presented the highest stress at break value in extension tests (85 MPa), while PLA was the strongest film at puncture tests, with stress at break of 5,11 MPa. Both of them were also the most resistant films to elastic deformation in extension tests, presenting Young's Modulus of 1001 and 797 MPa, respectively. Although the starch film showed lower stress at break values in both tests, it presented the highest strain at break values, 1,70 (extension tests) and 1,02 (puncture tests).

In shelf-life studies of fruit bars, at room temperature and at two different relative humidity values (22% e 61%), the moisture content,  $a_w$  value and texture (hardness and adhesiveness) were monitored. The NatureFlex film showed the best performance in maintaining the moisture content and texture of the bars, with similar values to those of fruit bars after production, standing out from the lower performance of PLA and starch films.

**Key words:** Biodegradable films, Fruit bars, Texture, Moisture content, Shelf-life

## Índice

1. Introdução e Objetivos .....	1
2. Revisão bibliográfica.....	2
2.1. Embalagens para Produtos Alimentares.....	2
2.2. Embalagens Biodegradáveis .....	4
2.2.1. Políácido Lático (PLA) .....	7
2.2.2. Película de Amido (à base de Mater-Bi®) .....	9
2.2.3. NatureFlex.....	12
2.3. Snacks Saudáveis .....	13
2.3.1. Empresa Wild Bran.....	14
2.3.2. Barra de frutas “Wild Bran” .....	15
2.4. Estudo da <i>shelf-life</i> de produtos alimentares .....	17
2.4.1. <i>Shelf-life</i> da Barra de frutas “Wild Bran”.....	18
2.4.2. Parâmetros de qualidade alimentar em estudo.....	19
2.4.2.1. Teor de humidade .....	19
2.4.2.2. Atividade da água.....	20
2.4.2.3. Textura .....	21
2.4.3. Estabilidade Físico-Química e Microbiológica da Barra .....	23
3. Materiais e Métodos .....	24
3.1. Materiais.....	24
3.1.1. Películas Biodegradáveis .....	24
3.1.2. Barra de frutas “Wild Bran” .....	24
3.2. Caracterização das películas biodegradáveis.....	25
3.2.1. Espessura .....	25
3.2.2. Permeabilidade ao vapor de água .....	25
3.2.3. Adsorção de vapor de água.....	27
3.2.4. Propriedades mecânicas .....	28
3.2.4.1. Ensaio de tensão axial.....	28
3.2.4.2. Ensaio de perfuração.....	29

3.3.	Estudo de conservação da Barra “Wild Bran” .....	31
3.3.1.	Acondicionamento e Armazenamento das barras de frutas .....	31
3.3.2.	Determinação do teor de humidade .....	32
3.3.3.	Determinação da atividade da água ( $a_w$ ) .....	32
3.3.4.	Textura .....	33
3.4.	Tratamento estatístico dos resultados .....	33
4.	Resultados e Discussão .....	34
4.1.	Caraterização das películas biodegradáveis .....	34
4.1.1.	Espessura .....	34
4.1.2.	Adsorção de vapor de água .....	34
4.1.3.	Permeabilidade ao vapor de água .....	35
4.1.4.	Propriedades Mecânicas .....	38
4.1.4.1.	Ensaio de tensão axial .....	38
4.1.4.2.	Ensaio de perfuração .....	42
4.2.	Estudo de conservação da Barra de frutas “Wild Bran” .....	43
4.2.1.	Variação da Temperatura e da Humidade Relativa .....	43
4.2.2.	Teor de humidade .....	44
4.2.3.	Dureza .....	48
4.2.4.	Relação: Teor de Humidade vs Dureza da barra .....	51
4.2.5.	Atividade da água .....	52
4.2.6.	Adesividade .....	54
5.	Conclusões e Trabalho futuro .....	56
6.	Referências Bibliográficas .....	57

## **Índice de Tabelas**

Tabela 1 - Declaração Nutricional: Barra de frutas "Wild Bran" .....	15
Tabela 2 - Solução salina contida em cada exsiccador na determinação da adsorção de vapor de água.....	27
Tabela 3 - Valores de dureza das barras registados ao longo do ensaio. Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.....	48

## Índice de Figuras

Figura 1 - Classificação de Polímeros de acordo com a sua origem e biodegradabilidade (Adaptado de Darby (2012) e <a href="http://axipolymer.com/m/bioplastics">http://axipolymer.com/m/bioplastics</a> )	5
Figura 2 – Classificação dos Polímeros Biodegradáveis (Ferreira A., et al.,2016)	6
Figura 3 - Velocidade de deterioração dos alimentos em função da atividade da água ( $a_w$ )	21
Figura 4 - Texturograma da barra de fruta em estudo	22
Figura 5 - Barra de tâmara, avelã e cacau	24
Figura 6 - Exsiccador com ventilador e termo-higrómetro instalados, contendo placas de petri com as diferentes películas em estudo	26
Figura 7 - Teste de extensibilidade (após a rutura)	28
Figura 8 - Teste de perfuração	29
Figura 9 - Esquema de teste de penetração: Determinação de d	30
Figura 10 - Acondicionamento das barras nas diferentes películas (Controlo, PLA, Amido e NatureFlex)	31
Figura 11 - Armazenamento das barras – Estudo “Condições Ambiente”	31
Figura 12 – Armazenamento das barras - Ensaio a HR = 22% e $T_{média} = 25,2^{\circ}\text{C}$	32
Figura 13 - Perfil de adsorção de vapor de água das películas de PLA e NatureFlex. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha < 0,05$ )	34
Figura 14 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP), a $T=28^{\circ}\text{C}$ , $HR_1=25\%$ , $HR_2=50\%$ ( $\Delta a_w=0,25$ )	35
Figura 15 - Tensão na Rutura (MPa) nos ensaios de extensão. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha<0,05$ )	38
Figura 16 - Deformação na Rutura (-) nos ensaios de extensão. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha<0,05$ )	38
Figura 17 - Módulo de Young (MPa) de cada película nos testes de extensão. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha<0,05$ ). ...	40
Figura 18 - Tensão na Rutura (MPa) nos testes de perfuração. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha=0,05$ )	42
Figura 19 - Deformação na Rutura (-) nos testes de perfuração. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha=0,05$ )	42
Figura 20 - Perfil de Temperatura e Humidade Relativa ao longo do ensaio a condições ambiente	43
Figura 21 - Teor de humidade (%) das barras registado ao longo do ensaio efetuado a condições ambiente ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$ e $HR_{média} = 61,3\%$ ). Diferentes letras indicam	



diferenças significativas (Teste de Tukey $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.	44
Figura 22 - Teor de humidade (%) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e $T_{média} = 25,2^{\circ}\text{C}$ . Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.	47
Figura 23 – Dureza (N) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a condições ambiente ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$ e $HR_{média} = 61,3\%$ ).	48
Figura 24 – Dureza (N) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e $T_{média} = 25,2^{\circ}\text{C}$ . Letras diferentes indicam diferenças significativas (Teste de Tukey, $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.	50
Figura 25 - Dureza (N) em função do teor de humidade (%) da barra de fruta	51
Figura 26 – Valores de $a_w$ das barras registado ao longo do ensaio efetuado a condições ambiente ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$ e $HR_{média} = 61,3\%$ ). Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.	52
Figura 27 - Valores de $a_w$ das barras registado ao longo do ensaio efetuado a HR = 22%. Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey $\alpha < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.	53
Figura 28 - Adesividade das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a condições ambiente ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$ e $HR_{média} = 61,3\%$ ).	54
Figura 29 – Adesividade das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e $T_{média} = 25,2^{\circ}\text{C}$	55

## 1. Introdução e Objetivos

As embalagens de plásticos não biodegradáveis são utilizadas em grande escala na indústria alimentar devido à sua versatilidade, boas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, associadas ao seu baixo custo (Ozdemir & Floros, 2004). As embalagens de plástico são responsáveis por 19% dos resíduos sólidos gerados por embalagens na Europa, ou seja, cerca de 16,3 milhões de toneladas em 2016, e como se trata de materiais que em geral não se degradam em tempo útil, o seu uso está diretamente relacionado com o aumento da poluição ambiental (Eurostat, 2019). Posto isto, a procura por biopolímeros, família de polímeros biodegradáveis substitutos dos plásticos convencionais, tem aumentado.

A empresa Wild Bran, produtora de *snacks* saudáveis, tem o referido problema ambiental muito presente na sua filosofia, e como tal, atualmente possui o objetivo de encontrar uma embalagem à base de biopolímeros que se adapte à sua ideologia e que seja eficaz na conservação dos seus produtos. Neste estudo em particular, o produto alimentar a conservar será uma barra de tâmara e avelãs. Esta mostra-se bastante estável química e microbiologicamente, no entanto apresenta sensibilidade à desidratação, alterando a sua textura pastosa e bem ligada para se apresentar mais seca e quebradiça ao longo do tempo de armazenamento.

Deste modo, o principal objetivo do presente estudo é identificar uma película comercial à base de biopolímeros eficaz na conservação da textura da barra de frutas. Partindo-se do princípio que a desidratação é a causa direta da alteração da textura do produto, este torna-se o principal aspeto que o estudo pretende solucionar.

O presente trabalho visou ainda os seguintes objetivos específicos:

- Seleção das películas a serem estudadas de acordo com os requisitos impostos pelo produto alimentar e pela empresa Wild Bran. Assim, as películas deverão: ser hidrofóbicas (boa barreira ao vapor de água); 100% biodegradáveis; 100% de origem em fontes renováveis; 0% origem animal e termosseláveis;
- Caracterização das películas (Adsorção de vapor de água; Permeabilidade ao vapor de água e Propriedades mecânicas);
- Estudo da *shelf-life* do produto focado na monitorização dos seguintes parâmetros de qualidade ao longo do tempo: Teor de Humidade; Atividade da água; Dureza e Adesividade;

- Identificação da razão para a alteração da textura do produto ao longo do seu tempo de vida útil (estabelecer uma possível relação causa-efeito entre o teor de humidade e textura do produto).

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Embalagens para Produtos Alimentares

As primeiras embalagens mais elaboradas para produtos alimentares surgiram no início do século XIX, no período das Guerras Napoleónicas, com o intuito de conservar os mantimentos do exército francês. Nicholas Appert foi determinante nesta matéria, uma vez que descobriu que ao embalar alimentos quentes em garrafas de vidro e fechá-las em seguida, criaria um vácuo capaz de impedir fermentações responsáveis pela deterioração dos alimentos (Brody *et al.*, 2008). Um período de grande inovação ocorreu entre a 1ª e a 2ª guerra mundial, resultando no aparecimento do alumínio em folha, que veio substituir o aço, permitindo o aparecimento de latas para bebidas, o que aumentou exponencialmente o consumo de bebidas carbonatadas e cerveja, durante os anos 60 e 70, do séc. XX. O desenvolvimento dos materiais provenientes do petróleo, tais como o polietileno, polipropileno, poliestireno e o policloreto de polivinilo, permitiram criar embalagens flexíveis e leves, diminuindo a popularidade das embalagens de vidro e metal (Lord, 2008). No século XX, surgiram várias inovações, como as embalagens ativas (controladores de teores de oxigénio, microrganismos, aromas etc.) e embalagens inteligentes (Brody *et al.*, 2008). Este tipo de embalagens (ativas e inteligentes) tem vindo a ser estudado até aos dias de hoje e é cada vez mais utilizado.

O principal objetivo da embalagem na área alimentar é proteger os alimentos de fatores externos, tais como perigos físicos, químicos e microbiológicos. Deste modo, a embalagem assume um papel fundamental na conservação do produto alimentar, mantendo as suas características físico-químicas, organoléticas e sensoriais, bem como a sua segurança alimentar, durante o seu tempo de prateleira, também designado *shelf-life* (Poças *et al.*, 2011; Robertson, 2012).

As embalagens para alimentos assumem ainda outras funções importantes, tais como: informar o consumidor sobre a composição nutricional, lista de ingredientes, e outras especificidades do produto. No *marketing*, as embalagens são também de extrema importância, tendo em conta que estas são desenhadas de forma a serem apelativas (forma, estrutura e cores) e práticas para o consumidor (Brennan, 2012). Um exemplo

deste último aspeto, é a introdução da abertura fácil e aberturas que podem ser novamente fechadas depois de abertas.

Existem vários tipos de embalagens adequadas às necessidades de cada alimento, podendo apresentar diversos formatos e serem constituídas por diferentes tipos de materiais, tais como o vidro, cartão, metal e polímeros. Estes últimos podem classificar-se em polímeros não biodegradáveis, como é o caso do polipropileno (PP), polietileno de baixa e alta densidade (LDPE e HDPE), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET) e o policloreto de vinilo (PVC), e em polímeros biodegradáveis (Brennan, 2012).

As embalagens alimentares feitas à base de polímeros não biodegradáveis, normalmente provenientes de recursos fósseis, representam cerca de 37% de todas as embalagens alimentares (Food Packaging Forum, 2017). Os plásticos utilizados no fabrico de embalagens alimentares representam cerca de 4% do consumo mundial de petróleo (Plastval, 2019) e apresentam uma elevada resistência à degradação, ficando por isso, acumulados no planeta prejudicando diversos ecossistemas durante dezenas ou até mesmo centenas de anos até serem de novo assimilados pela natureza. Posto isto, o impacto ambiental negativo deste tipo de polímeros torna-se evidente (Brito *et al.*, 2011). Hoje em dia, grande parte dos produtos alimentares são embalados em materiais plásticos, muitos deles individualmente (saquetas de bolachas ou barras energéticas, por exemplo). Os vegetais e frutas vendidos a granel nas grandes superfícies comerciais são também eles acondicionados em sacos de plástico. Estes factos contribuem para um uso excessivo deste tipo de materiais na indústria alimentar que tem de ser solucionado (Brennan, 2012).

Na verdade, as embalagens de plástico para alimentos representaram cerca de 41% de todas as embalagens produzidas mundialmente, em 2007 (Muncke, 2009) e consumiram cerca de 40% da produção total de plástico na Europa em 2018, ou seja, cerca de 24 milhões de toneladas (Plastics Europe, 2018). O que significa que o sector alimentar é um dos que mais contribui para a poluição ambiental, pois entre 2004 e 2014, registou-se um aumento de 50% (15 milhões de toneladas) nos resíduos gerados pelo uso de embalagens de plástico na União Europeia (Schweitzer, 2018). Em 2016, as embalagens plásticas geraram 16,3 milhões de toneladas de resíduos na Europa (Eurostat, 2019).

Tendo em conta o referido anteriormente, a crescente poluição ambiental gerada pelo uso excessivo dos plásticos não biodegradáveis na indústria alimentar tem despertado a preocupação de cada vez mais pessoas e consequentemente de empresas,

levando-as a procurar alternativas capazes de solucionar este problema. A Wild Bran insere-se nesse conjunto de empresas possuindo uma elevada preocupação ambiental, e pretende utilizar somente polímeros biodegradáveis nas embalagens dos seus produtos alimentares.

## 2.2. Embalagens Biodegradáveis

A elevada poluição ambiental resultante do excessivo consumo de materiais plásticos em embalagens alimentares tem impulsionado várias pesquisas e feito com que cada vez mais as empresas e consumidores, cada vez mais conscientes do problema, procurem polímeros “verdes” e/ou biodegradáveis alternativos aos plásticos (Brito *et al.*, 2011).

Segundo a 13ª conferência *European Bioplastics* realizada em 2018, em Berlim, o mercado global dos bioplásticos está em crescimento, prevendo-se um aumento de cerca de 25% até 2023. A indústria alimentar é um dos grandes responsáveis por tal aumento, uma vez que cerca de 65% (1,2 milhões de toneladas) dos bioplásticos produzidos mundialmente são destinados ao fabrico de embalagens alimentares (European Bioplastics, 2018).

Os bioplásticos são polímeros obtidos a partir de fontes renováveis. Porém, nem todos são biodegradáveis, como é o caso do polietileno (PE) “verde”, produzido por via microbiana. Embora este polímero possua uma tecnologia de fabrico mais sustentável, este não é biodegradável, comportando-se como o PE tradicional nesse aspeto. Na figura 1 está representada a classificação dos diferentes materiais, incluindo os bioplásticos microbianos não biodegradáveis, bioplásticos biodegradáveis de fontes renováveis (biopolímeros), e os bioplásticos sintéticos de fontes não renováveis.

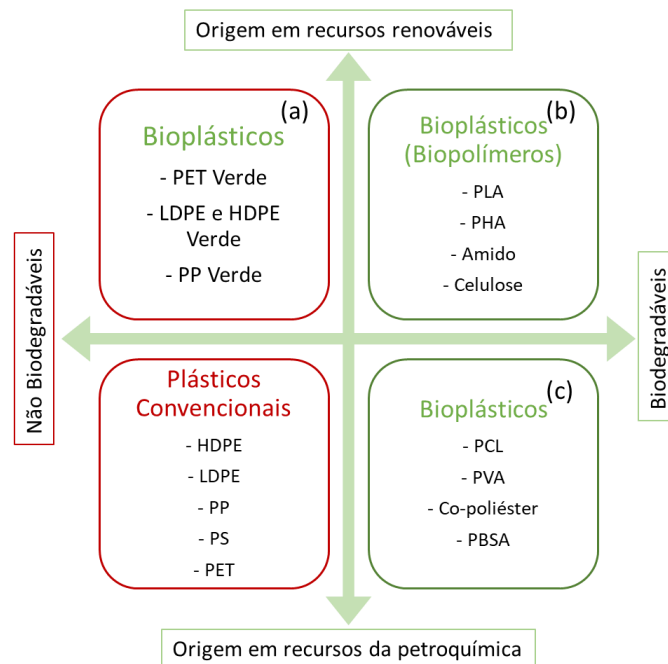


Figura 1 - Classificação de Polímeros de acordo com a sua origem e biodegradabilidade (Adaptado de Darby (2012) e <http://axipolymer.com/m/bioplastics>): (a) Bioplásticos microbianos não biodegradáveis, (b), bioplásticos biodegradáveis de fontes renováveis (biopolímeros), (c) bioplásticos biodegradáveis sintéticos de fontes não renováveis

Embora na categoria dos bioplásticos estejam abrangidos diferentes polímeros, biodegradáveis ou não, serão apenas os primeiros a serem descritos.

Os polímeros biodegradáveis são materiais orgânicos que se degradam em semanas ou meses por ação de microrganismos tais como bactérias, fungos ou algas sob condições favoráveis ao processo de biodegradação, como a temperatura, humidade, pH e ausência ou presença de oxigénio que são fatores que afetam a ação microbiana (ASTM, 2010; Mohanty, 2005). Na reação de biodegradação, o polímero biodegradável é utilizado como substrato pelo microrganismo, que possui enzimas específicas e capazes de quebrar as ligações químicas da sua cadeia polimérica principal. Assim, a ação biológica, nomeadamente a ação enzimática do microrganismo é o principal motor da reação de biodegradação do material. A operação pode ocorrer na presença de oxigénio (biodegradação aeróbica), em que se tem como produtos finais da reação dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa. Já na ausência de oxigénio, designa-se por biodegradação anaeróbica, em que os produtos finais da reação são os mesmos do que em condições aeróbicas, acrescentando o metano (Bastioli, 2005; De Paoli, 2008).

A compostagem é um exemplo de um processo de biodegradação em que, o que resulta da decomposição biológica de polímeros biodegradáveis, para além do CO<sub>2</sub>, água, biomassa e compostos minerais, é uma substância algo semelhante ao húmus,

que recebe o nome de composto. O composto é matéria orgânica estabilizada que poderá ser utilizada como adubo, podendo substituir os adubos convencionais. Esta operação é extremamente interessante, pois não deixa qualquer tipo de resíduos tóxicos no ambiente (ASTM, 2010; Rudnik, 2008).

Os polímeros biodegradáveis podem ter origem em fontes renováveis, sendo por isso chamados de biopolímeros (figura 1 (b)), ou podem ser sintetizados a partir de monómeros provenientes da petroquímica (figura 1 (c)). Na figura 2, estão representadas em mais detalhe estas duas categorias de polímeros biodegradáveis (Ferreira *et al.*, 2016).

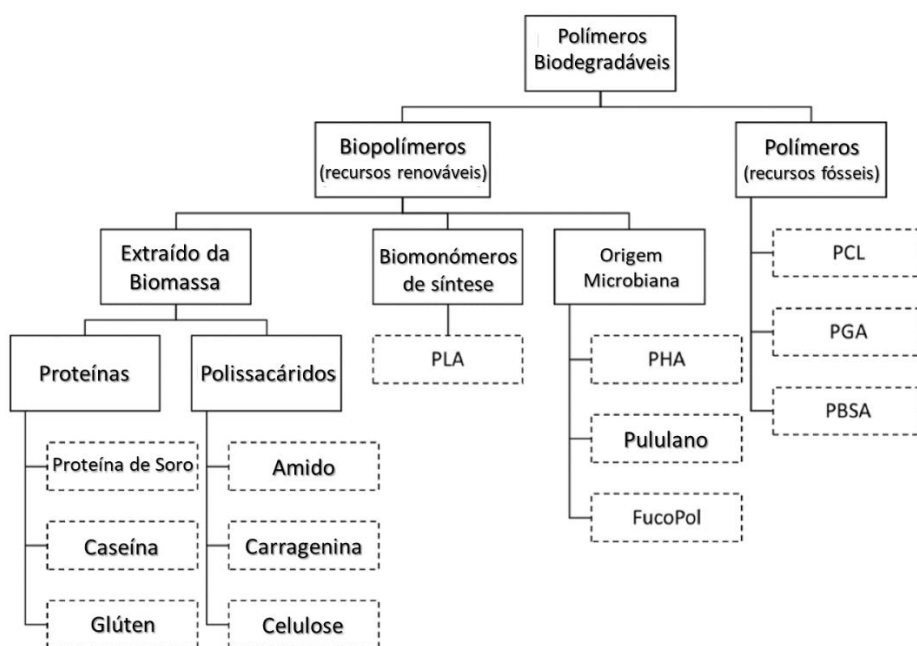


Figura 2 – Classificação dos Polímeros Biodegradáveis (Adaptado de Ferreira *et al.*, 2016)

Na classe dos biopolímeros têm-se os que são extraídos da biomassa, seja ela animal ou vegetal, tratando-se de proteínas (caseínas, p.e.) ou polissacáridos (amido ou celulose, p.e.). Existem ainda os biopolímeros produzidos por microrganismos, como é o caso dos polihidroxialcanoatos (PHA's), e os sintetizados quimicamente a partir de monómeros biológicos, como por exemplo, o poliácido láctico (PLA). Os biopolímeros são classificados também em hidrofóbicos (ex.: PLA e PHA's) e hidrofílicos (ex.: amido) (Ferreira *et al.*, 2016).

No presente estudo serão apenas tidos em conta biopolímeros, nomeadamente o amido e a celulose, dois polissacáridos extraídos da biomassa vegetal e o poliácido láctico (PLA), polímero obtido por síntese química.

Como referido anteriormente, o mercado dos bioplásticos, biodegradáveis ou não, encontra-se em crescimento. A capacidade de produção deste tipo de materiais foi de 2,1 milhões de toneladas em 2018, estando previsto um aumento para 2,6 milhões de toneladas em 2023. Os principais biopolímeros responsáveis por este crescimento são o PLA e a classe dos PHA's, sendo de prever que a capacidade de produção duplique e quadruplique, respetivamente, até 2023. (European Bioplastics, 2018).

Segundo Darby (2012), dentro dos bioplásticos biodegradáveis, o PLA e o amido são os biopolímeros mais procurados, representando, cada um deles, cerca de 40% da procura mundial.

### 2.2.1. Poliacido Láctico (PLA)

O poliacido láctico, frequentemente designado por PLA, é um polímero resultante do processo de polimerização por condensação de unidades monoméricas de ácido láctico.

O PLA foi sintetizado pela primeira vez em 1932 por um grupo de investigadores, Carothers, Dorough e Natta, mas foi só a partir de 1970 que as propriedades do PLA foram otimizadas para o seu uso em embalagens alimentares (Ecycle, 2019).

O ácido láctico utilizado no processo de polimerização do PLA pode ser obtido por fermentação ou sintetizado por via química. No caso da fermentação, o ácido láctico é produzido por bactérias, como *Bacillus lactis ácidus* e *Bacillus delbrückii ssp*, a partir de diferentes substratos: sacarose, presente na cana-de-açúcar; glucose; amido proveniente de milho, trigo ou batata e lactose presente no leite (Vaidya, Pandey *et al.* 2005; Gorito *et al.*, 2017).

Existem dois tipos de PLA: o de baixo peso molecular, bastante utilizado nas áreas farmacêutica e biomédica, nomeadamente no fabrico de próteses, e o PLA de alto peso molecular destinado ao fabrico de embalagens, películas e produtos de higiene. Este último, como dito anteriormente, tem aplicação direta na produção de embalagens para alimentos, sendo por isso, o tido em consideração no presente estudo. Como foi já referido, o PLA de alto peso molecular é obtido condensação, ou seja, utiliza-se apenas um tipo de monómero (ácido láctico) e ocorre a libertação de uma molécula pequena durante a polimerização, normalmente água (Torres *et al.*, 2012). No processo de produção, o método de abertura do anel lactato é o mais eficaz na obtenção de PLA de alto peso molecular (Brito *et al.*, 2011).



O PLA é um poliéster alifático que apresenta características semelhantes a um plástico tradicional, sendo atóxico, hidrolisável, biocompatível e biodegradável. O PLA demonstra uma elevada *performance* mecânica quando comparado com o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), uma vez que apresenta elevados valores de rigidez e módulo de elasticidade, sendo por isso cada vez mais utilizado como substituto dos plásticos tradicionais frequentemente usados nas embalagens para alimentos (Torres *et al.*, 2012).

O PLA pode moldar-se sob a forma de película devido ao seu comportamento termoplástico, o que permite o seu processamento por equipamentos aplicados aos plásticos convencionais (Zhang & Sun, 2005; Liu *et al.*, 2011). O PLA oferece uma boa barreira ao vapor de água, no entanto não é tão eficaz quando comparado com o PS e PET (Colomines *et al.*, 2017). De modo a melhorar as suas propriedades de barreira, nomeadamente ao vapor de água, pode recorrer-se à adição de substâncias plastificantes de natureza hidrofóbica. Estas são também responsáveis pela alteração de algumas propriedades mecânicas das películas, aumentando a sua capacidade de deformação e diminuindo os valores de tensão na rutura e módulo de Young (Armentano *et al.*, 2015).

Pelo referido anteriormente, o PLA é um potencial substituto de plásticos tradicionais como o polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET) (Pradella, 2006; European Bioplastics, 2018).

No processo de degradação do PLA a principal etapa é a hidrólise, sendo depois necessária a intervenção de bactérias sobre os resíduos resultantes. A taxa hidrolítica pode ser aumentada na presença de ácidos ou bases, dependendo das condições de humidade e temperatura. Normalmente, o processo de biodegradação das embalagens de PLA é relativamente rápido quer em condições aeróbias, quer em condições anaeróbias de compostagem, podendo levar apenas semanas ou meses até ao processo estar terminado, sob condições de temperatura e humidade elevadas (Lim *et al.*, 2008; Nishida, 2010; Calabia *et al.*, 2010).

Uma desvantagem que o PLA apresenta, quando comparado com os polímeros fósseis é o seu elevado custo de produção (Jun, 2000).

Atualmente, o PLA ocupa cerca de 40% da produção de todos os bioplásticos (Darby, 2012), sendo a indústria alimentar uma das principais responsáveis por essa elevada percentagem, uma vez que o PLA é bastante utilizado na produção de embalagens alimentares, bem como de recipientes de bebidas e utensílios de mesa descartáveis

(Liu, 2006). Em 2021, prevê-se que a produção de PLA triplique em relação a 2016, e atinga 0,6 milhões de toneladas (Institute for Bioplastics and Biocomposites, 2017).

### 2.2.2. Película de Amido (à base de Mater-Bi®)

O amido é o polissacárido de reserva mais abundante nas plantas, estando presente, sob a forma de grânulos, em cereais (milho, arroz ou trigo), raízes (mandioca) e tubérculos (batata). A maior parte do amido utilizado na indústria é extraído das fontes anteriormente referidas (Chiou *et al.*, 2005).

O amido é um material bastante versátil, pois para além de se encontrar fortemente presente na nossa dieta, este material pode ser utilizado para diversos fins: como espessante na indústria alimentar, sendo fundamental na formação da textura e estabilidade de muitos alimentos; na indústria farmacêutica e têxtil; na produção de detergentes, papel, tintas e vernizes e na obtenção de polímeros biodegradáveis (amilose, p.e.). Neste último ponto, o amido torna-se especialmente interessante, por ser um material abundante na natureza, de origem renovável e biodegradável (Food Ingredients Brasil, 2015; Amitec, 2019).

Na indústria dos polímeros, o amido pode ser convertido em ácido láctico por processos fermentativos, sendo usado depois na produção de PLA, ou poderá ser utilizado diretamente no o fabrico de embalagens, nomeadamente sob a forma de amido termoplástico (Brito *et al.*, 2011; Belgacem & Gandini, 2008).

O amido é constituído por dois biopolímeros constituídos por monómeros de glucose ligados entre si de duas maneiras diferentes: amilose (cadeia linear de D-glucose com ligações  $\alpha$  1,4) e amilopectina (cadeia de D-glucose com ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 nas ramificações). A percentagem destes dois polissacáridos no amido é variável, dependendo da fonte vegetal, sendo que os valores médios de amilose e amilopectina variam entre 10-20% e 80-90%, respetivamente (Ramesh, 1999). Por exemplo, nos cereais, a percentagem de amilose varia entre 18 – 33%, enquanto que a amilopectina representa cerca de 72 – 82% da massa do amido (Chiou *et al.*, 2005). A amilose apresenta uma massa molar de  $10^5$  a  $10^6$  g/mol e o seu grau de polimerização afeta a sua viscosidade que é determinante no processo de produção e cristalização do produto final. A amilopectina possui uma massa molar mais elevada, cerca de  $10^7$  a  $10^9$  g/mol, no entanto, por ser uma molécula altamente ramificada estando disposta no amido na forma cristalina, produz soluções com viscosidade baixa (Chiou *et al.*, 2005; Halley, 2005). A moléculas do amido são hidrofílicas e apresentam uma elevada força

de atração intermolecular conferida pelas pontes de hidrogénio formadas entre os grupos hidroxilo presentes ao longo das cadeias (Lu *et al.*, 2009).

Para poder ser utilizado como material em embalagens para alimentos, o amido terá de ser submetido a um processo de gelatinização até se apresentar sob a forma de amido termoplástico, um processo que tem vindo a ser cada vez mais estudado desde 1970 (Halley, 2005; Fischer, 2009). Deste modo, os grãos de amido são colocados em contacto com um agente plastificante, normalmente é utilizada água aquecida, para que se quebrem as pontes de hidrogénio e a amilose perca a sua estrutura helicoidal. A gelatinização só ocorre na presença de agentes plastificantes, uma vez que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do amido puro e seco são superiores à temperatura de decomposição. Embora a água seja o plastificante mais comum, esta não é utilizada sozinha, mas sim numa mistura com outras substâncias plastificantes como glicóis e açúcares (glicerol e sorbitol, por exemplo). Tal facto permite baixar a  $T_g$  do amido e aumentar a sua ductibilidade (Chiou *et al.*, 2005). Para além disto, a adição de alguns plastificantes melhora as propriedades de barreira ao vapor de água das películas de amido, tal como foi observado por Goudarzi (2016). Segundo este, a presença de nanopartículas  $TiO_2$  (agente plastificante) está ligada à diminuição da permeabilidade ao vapor de água, devido à criação de pontes entre  $TiO_2$  e os grupos hidroxilo das moléculas de amido, alterando assim a matriz polimérica da película de amido (Goudarzi *et al.*, 2016). Outros plastificantes, como o glicerol e xilitol e substâncias como o ácido oleico, são igualmente responsáveis pelo aumento da capacidade de barreira ao vapor de água das películas de amido (Ryu *et al.*, 2002; Talja, 2007).

O amido termoplástico é um material amorfo ou semicristalino, resultante da junção dos grãos de amido com misturas de água e outros plastificantes (Belgacem & Gandini, 2008; Halley, 2005). Normalmente, esta mistura ocorre numa extrusora a temperaturas que variam entre os 140 e os 160°C. Em casos em que apenas se utilize água como plastificante e a temperatura de processamento seja superior a 100°C, a água no decorrer do processo evaporará e o material expandir-se-á. Deste processo resulta uma espuma sólida de amido expandido, uma boa alternativa ao poliestireno expandido (Belgacem & Gandini, 2008).

Deste modo, o amido termoplástico é bastante interessante, uma vez que possui um comportamento semelhante aos plásticos convencionais podendo ser processado pelos mesmos equipamentos e de igual forma, ou seja, por moldagem e extrusão.

Outra das vantagens do amido termoplástico é o seu baixo custo de produção, consequente da sua elevada disponibilidade na natureza (Halley, 2005).

Embora o amido termoplástico seja apelativo como biopolímero para a produção de embalagens para alimentos, este apresenta algumas limitações, tais como: ser um material hidrofílico (inapto à conservação de certos alimentos); a sua baixa capacidade de processamento e as suas propriedades mecânicas menos favoráveis, resultando numa menor estabilidade das embalagens finais (Choi *et al.*, 1999). Posto isto, o amido não é utilizado sozinho, mas sim combinado com outros biopolímeros, de modo a tirar-se partido das vantagens de cada material numa só embalagem (Lu *et al.*, 2009).

Normalmente o amido é conjugado com poliésteres alifáticos, álcool polivinílico (PVA) ou com biopolímeros, como por exemplo a celulose ou o quitosano, de modo a obter-se um material biodegradável resultante da mistura (*blend*), que seja o mais apto possível. Os poliésteres alifáticos mais utilizados para este efeito são o poliácido láctico (PLA), os poli-( $\beta$ -hidroxialcanoatos) (PHAs) e a poli-( $\epsilon$ -caprolactona). Um dos grandes objetivos da criação das misturas acima descritas, é diminuir os seus custos de produção. Pois, se por um lado, os poliésteres alifáticos apresentam elevados custos de produção, por outro, o amido é bastante mais acessível. Assim a sua junção resulta num produto competitivo economicamente sem que haja perdas na qualidade final da película (Mani & Bhattacharya, 2001; Ratto *et al.*, 1999).

A Novamont é uma empresa italiana que se dedica à produção de películas biodegradáveis a partir de recursos renováveis, que após vários anos de pesquisa e com recurso a tecnologias pioneiras, criou um produto à base de amido termoplástico, ao qual chamou Mater-Bi. Embora, o amido seja o componente maioritário, o Mater-Bi resulta da sua junção com outros materiais renováveis, como a celulose e óleos vegetais (Novamont, 2019). Os óleos vegetais poderão ser responsáveis pelo melhoramento da capacidade de barreira ao vapor de água das películas produzidas com este material.

Este material, disponibilizado sob a forma de *pellets*, é bastante versátil, uma vez que para além da sua aplicação no ramo alimentar, onde dá origem a embalagens, sacos para frutas e vegetais utilizados em supermercados, é ainda utilizado no ramo da agricultura, grande distribuição alimentar, sacos do lixo e na produção de material de escritório. O material Mater-Bi é reconhecido mundialmente, tendo possibilitado à empresa produtora ter ganho o prémio “European Inventor” em 2007 (Novamont, 2019).

### 2.2.3. NatureFlex

As embalagens NatureFlex™ são produzidas a partir de recursos 100% renováveis e sustentáveis pela empresa japonesa *Futamura Chemical Company Limited*, fundada em 1947. A Futamura sempre foi uma referência no mercado de embalagens alimentares, e tem vindo a destacar-se cada vez mais pela sua preocupação ambiental e necessidade de apresentar aos seus clientes alternativas aos produtos convencionais, como os plásticos. Atualmente, a empresa é líder mundial no mercado de películas de celulose para embalagens, sendo as películas biodegradáveis NatureFlex™ as que mais contribuem para tal (Futamura, 2019).

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) é um polissacárido constituído por cadeias lineares de vários monossacáridos de glucose ligados entre si através de ligações glicosídicas  $\beta$  (1,4), sendo o composto orgânico mais abundante na Terra (Klemm *et al.*, 2005). A celulose, produzida pelas plantas, é um importante polímero de estrutura das mesmas, concentrando-se fortemente nas suas paredes celulares, sob a forma de um conjunto de cadeias individuais agrupadas numa cadeia semicristalina. Deste modo, a celulose, uma substância fibrosa, possui uma elevada rigidez e resistência mecânica, para além de ser um composto biodegradável e reciclável, o que a torna num biopolímero interessante e a considerar no fabrico de embalagens alimentares biodegradáveis (Macedo, 2015).

As películas NatureFlex™ são feitos à base de celulose extraída da polpa de madeira colhida sustentavelmente em florestas geridas pelo *Forest Stewardship Council* (FSC). Deste modo, as películas possuem o certificado americano ASTM D6400 e a certificação europeia EN13432, no que se refere às normas para embalagens compostáveis na indústria. As películas NatureFlex™, sendo biodegradáveis, são certificados pela TÜV Austria na categoria OK Compost Home, o que atesta que as películas são degradadas por compostagem doméstica, sendo alguns dos seus componentes biodegradáveis num ambiente de águas residuais. Segundo alguns testes efetuados, as películas são ainda degradadas por digestão anaeróbica (Futamura, 2019).

Tendo em conta as características da celulose, as películas NatureFlex™ apresentam uma elevada *performance* mecânica, pois as películas são resistentes, flexíveis e termosseláveis, o que os torna muito versáteis e uma alternativa bastante completa aos plásticos. Estas películas apresentam ainda propriedades barreira muito interessantes, sendo hidrofóbicas (boa barreira ao vapor de água) e uma excelente barreira aos gases e aromas (Futamura, 2019).

Na presença de plastificantes, as películas de celulose apresentam um comportamento semelhante ao das películas de amido, verificando-se um aumento da sua capacidade de barreira ao vapor de água e das suas propriedades mecânicas (Bertuzzi *et al.*, 2006; Park *et al.*, 1993).

Em 2009, a empresa ligada aos direitos do consumidor, Which?, levou a cabo um estudo em que pretendia testar a velocidade de decomposição das películas de NatureFlex™ em relação às películas Mater-Bi®, em condições de compostagem caseira. Foram testadas embalagens alimentares, sacos de pão e de cereais de ambos os materiais. Ao fim de apenas 2 meses as películas de NatureFlex™ tinham desaparecido completamente, restando alguns pedaços pequenos das embalagens de cereais. Já as películas Mater-Bi® necessitaram de 4 meses para que a sua degradação fosse concluída (Packaging Impressions, 2009). Deste modo, as películas NatureFlex™ garantem a sua biodegradabilidade em meio caseiro, o que poderá ser bastante interessante do ponto de vista do consumidor.

### 2.3. *Snacks Saudáveis*

No atual estilo de vida da população, o excesso de trabalho e a crescente escassez de tempo para preparar e cuidar da sua alimentação são fatores que levam os consumidores a optar cada vez mais pelo consumo de *snacks*, por serem algo prático e rápido de consumir no dia a dia.

No entanto, o facto de a maioria dos *snacks* correntes disponíveis no mercado apresentarem elevados teores de açúcar e/ou gordura, contrariando assim, um estilo de vida saudável, abriu portas a uma alternativa: os *snacks* saudáveis. A maioria destes produtos são feitos à base de fruta e frutos secos, sendo por isso, facilmente adequados às dietas vegetarianas e isentas de glúten. Os *snacks* saudáveis são ideais para quem se preocupa em ter uma alimentação saudável e disponha de pouco tempo no seu dia a dia.

Existe uma grande variedade de *snacks* saudáveis desde barras de cereais e frutas desidratadas ou liofilizadas que são considerados *snacks* secos, por possuírem teores de humidade baixos. Já as barras de fruta fresca ou parcialmente desidratada enquadram-se na categoria dos *snacks* húmidos, apresentando teores de humidade mais elevados.

De acordo com um estudo efetuado pela Information Resources Inc. (IRI), a saúde e o bem-estar têm cada vez mais importância para os consumidores europeus, tendo sido

identificado um crescimento da procura de *snacks* saudáveis em seis grandes mercados europeus (Reino Unido, França, Alemanha, Itália, Espanha e Holanda), o que demonstra que o perfil do típico consumidor europeu está a sofrer alterações (World Advertising Research Center, 2018). Os *snacks* saudáveis tornaram-se no produto mais representativo da categoria “Produtos amigos do ambiente” (*Ambient foods*), representando cerca de 96 mil milhões de euros nos seis mercados europeus em estudo, tendo sido registado um aumento médio de 1,3% no ano de 2017 (IRI., 2018).

Em Portugal, segundo o estudo ShopperTrends, 74 % dos portugueses preocupam-se em ter uma dieta saudável, fazendo prever uma crescente aceitação de *snacks* saudáveis por parte do mercado europeu, nomeadamente pelo português (Nielsen, 2019). Outro elemento que sustenta o que foi anteriormente mencionado, é o facto de o consumo de *snacks* saudáveis ter vindo a crescer na Europa, tendo-se registado um aumento de 40% desde 2011 (Marketing Worldwide, 2017).

Os consumidores deste tipo de *snacks*, para além da preocupação com a saúde, apresentam também uma forte preocupação ambiental. Como tal, procuram cada vez mais consumir produtos cujos processos produtivos sejam o menos poluentes possível, ou seja, baseados em recursos e energias renováveis, desde as matérias-primas até ao produto final, não esquecendo a embalagem, que é um dos principais fatores poluentes gerados pela indústria alimentar, nomeadamente as embalagens plásticas. Deste modo, o conceito de sustentabilidade está cada vez mais associado ao estilo de vida saudável, sendo por isso, um requisito cada vez mais importante para o consumidor e empresas, como é o caso da Wild Bran, empresa produtora de *snacks* saudáveis e sustentáveis, tal como a barra de frutas que é objeto de estudo no presente trabalho.

### 2.3.1. Empresa Wild Bran

A empresa Wild Bran foi fundada em 2017, em Lisboa e pretende aliar dois conceitos que considera fundamentais: sustentabilidade e estilo de vida saudável.

A Wild Bran dedica-se à produção de diferentes *snacks* saudáveis “100% naturais, sem corantes, nem conservantes”, apresentando uma vasta gama de barras de frutas e “*energy balls*”. A maioria dos produtos são feitos à base de pasta de tâmara e frutos secos (amendoim, amêndoa e avelã, por exemplo), podendo também estar presentes, elementos diferenciadores como coco e canela, em alguns produtos.

A barra de frutas em estudo, uma das mais representativas da Wild Brand, é constituída por pasta de tâmara, avelãs e cacau em pó, combinando as propriedades benéficas das tâmaras e avelãs com o agradável e apelativo sabor do cacau.

De salientar que cada produto da Wild Bran, para além da componente saudável, é pensado de modo a ser o mais sustentável possível. A preocupação ambiental é um dos principais pilares da filosofia da empresa, desde a seleção da matéria prima e tecnologia de processamento à embalagem escolhida para o produto final.

### 2.3.2. Barra de frutas “Wild Bran”

A barra de frutas em estudo encaixa-se na categoria dos *snacks* saudáveis. A barra é produzida à base de pasta de tâmara, avelãs e cacau em pó, com o intuito de aliar as propriedades benéficas para a saúde da tâmara e da avelã ao sabor agradável do cacau. O teor de humidade da barra é cerca de 15% e a sua declaração nutricional está apresentada na tabela 1.

*Tabela 1 - Declaração Nutricional da Barra de frutas "Wild Bran"*

	g/100g de produto	35g (Barra)
Energia/Valor energético (kcal)	381	133,35
Hidratos de Carbono (g)	44	15,4
dos quais açúcares (g)	41,8	14,63
Proteínas (g)	8,4	2,94
Lípidos (g)	20,2	7,07
dos quais gordos saturados (g)	3,4	1,19
Fibra (g)	6	2,1
Sal (g)	0	0

A pasta tâmara começou por ser utilizada na preparação de produtos de confeitaria e *snacks*, por ser uma fonte natural de açúcar, evitando assim, a adição de açúcar nos produtos alimentares. No entanto, a tâmara está cada vez mais ligada à alimentação saudável, devido a ter várias propriedades benéficas para a saúde. O fruto apresenta um teor baixo em lípidos; contém 23 tipos de aminoácidos diferentes, sendo certo que alguns deles não estão presentes nas frutas mais comuns, como por exemplo, bananas, maçãs ou laranjas (Al-shahib & Marshall, 2009); é uma fonte natural de açúcares como a glucose, frutose e sacarose, sendo também rica em fibra, o que contribui para uma dieta equilibrada; é bastante rica em minerais, como o cálcio, potássio, fósforo e magnésio (Parvin *et al.*, 2015). A tâmara é também muito rica em



compostos antioxidantes, eficazes na eliminação de radicais livres, e em vitaminas, contendo pelo menos cinco (C, A, tiamina, riboflavina e niacina) (Vayalil, 2002).

A avelã é um dos frutos secos mais consumidos mundialmente. A maioria da produção mundial de avelã é processada pela indústria alimentar, nomeadamente a indústria de chocolates, bolos e gelados, sendo somente 10% da produção destinada ao consumo como avelã de mesa (Valentini *et al.*, 2006). A popularidade da avelã na incorporação em produtos alimentares é facilmente explicada pelo seu sabor e aroma característicos e pelo facto de conferir textura aos alimentos. A nível nutricional, este fruto seco é bastante interessante sendo frequentemente indicado para uma dieta saudável, pois a avelã é uma boa fonte de macronutrientes (lípidos, glúcidos e proteínas) e micronutrientes (vitaminas e minerais), sendo rico em compostos bioativos, nomeadamente em ácidos fenólicos, taninos, fitoesteróis, flavonoides e ácidos orgânicos (Amaral *et al.*, 2016). Estes compostos contribuem para que a avelã possua uma atividade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória, estando o seu consumo potencialmente associado a efeitos benéficos para a saúde (Amaral *et al.*, 2016).

A avelã apresenta um teor de lípidos elevado, cerca de 66,3% (INSA, 2019), e esta fração é constituída maioritariamente por ácidos gordos monoinsaturados (75 – 84%) (Maguire *et al.*, 2004), cujo consumo tem sido cada vez mais associado, por diversos estudos, a efeitos benéficos para a saúde, nomeadamente no campo cardiovascular (Amaral *et al.*, 2016). Os principais triacilgliceróis que constituem a fração lipídica da avelã são o ácido oleico (80% em média); ácido linoleico (9,2%); ácido palmítico (5,6%); ácido esteárico (2,7%) e o ácido vacénico (1,4%) (Amaral *et al.*, 2006). No que diz respeito ao seu perfil lipídico, a avelã quando comparada com outros frutos secos, possui um dos teores mais elevados de MUFA e um dos valores mais baixos de ácidos gordos saturados, que têm sido associados ao aumento do colesterol-LDL e igualmente ao aumento de risco de doenças cardiovasculares (Alasalvar & Shahidi, 2009).

Tendo em conta todos os fatores anteriormente referidos, a avelã torna-se assim, num componente bastante interessante, dando um contributo determinante para o valor nutricional, sabor e textura da barra de fruta em estudo.

O cacau em pó alcalinizado é o terceiro e minoritário componente da barra de fruta com o objetivo de torná-la mais apelativa sensorialmente. O processo de alcalinização do cacau surgiu na Holanda, em 1828, quando Van Houter, ao tratar o cacau com uma solução alcalina a diferentes binómios tempo-temperatura e na presença de oxigénio,

conseguiu aumentar o pH do produto final, passando de pH = 5,0 inicial para valores entre 7,0 e 8,0 dependendo da intensidade da reação de alcalinização (Minifie, 1989; Schenkel, 1973; Anónimo, 1970). Deste processo resulta um cacau em pó com características muito interessantes a nível tecnológico e comercial, uma vez que o produto final apresenta uma cor diferente (mais escura), resultante da formação de flavonas, flavonóides e flavonóis, responsáveis pela formação de cores diferentes (dependendo da origem do cacau) (Schenkel, 1973), e um sabor mais suave, devido à neutralização dos ácidos gordos livres (Kostic, 1997). A suavização do sabor amargo e ácido é a razão fundamental para a realização desta etapa.

Segundo Anónimo (1970), durante a etapa de alcalinização existem algumas alterações na composição do cacau: aumento da percentagem de cinza em 4% e ligeiras perdas ao nível da percentagem de proteínas e polifenóis, em cerca de 1,1% e 0,6%. A conhecida atividade antioxidante dos polifenóis presentes no cacau em pó alcalinizado (14%) revela-se bastante interessante, uma vez que juntamente com as tâmaras, contribui para a estabilidade do ponto de vista oxidativo da barra.

No produto, os referidos ingredientes estão bem ligados entre si criando uma mistura homogénea e coesa, fazendo com que a sua textura se apresente pastosa e gomosa, causada pelos teores de humidade e açúcares da pasta de tâmara, com ligeiros toques de crocância devido à presença de avelãs em pedaços.

## 2.4. Estudo da *shelf-life* de produtos alimentares

*Shelf-life* ou tempo de vida útil é o período de tempo em que um produto alimentar, armazenado nas devidas condições, não sofre ações de degradação significativas que coloquem em causa a sua segurança alimentar e a sua qualidade (Ministry for Primary Industries, 2016). Ou seja, durante este período, o alimento encontra-se livre de atividade microbiana e libertação de toxinas, não perde quantidades significativas de nutrientes e os seus atributos sensoriais, e características químicas e físicas não são colocados em causa. Assim, quando um consumidor compra um produto alimentar para além de admitir que a sua segurança alimentar é garantida, espera e exige que a sua qualidade máxima e características sensoriais se mantenham asseguradas até ao final do período estabelecido como *shelf-life* do produto (Kilcast & Subramaniam, 2000).

No geral, os principais fatores intrínsecos que influenciam a *shelf-life* dos alimentos são a atividade da água ( $a_w$ ); pH; potencial redox; teor de oxigénio dissolvido e os

nutrientes presentes. Já os fatores externos mais importantes são a temperatura de armazenamento, humidade relativa, exposição à luz (incluindo radiações IV e UV), higiene do espaço de armazenamento e composição da atmosfera no interior da embalagem (Kilcast & Subramaniam, 2000).

O prazo de validade dos alimentos pode ser apresentado de duas formas diferentes, dependendo do próprio alimento. Para produtos bastante perecíveis e instáveis microbiologicamente utiliza-se a terminologia “Use by” (“Consumir até”), já para produtos com *shelf-life* igual ou superior a 18 meses utiliza-se a expressão “best before” (“Consumir de preferência antes de”). Tendo em conta o anteriormente referido, o produto em estudo enquadra-se na última categoria, sendo a terminologia “Consumir de preferência antes de” a indicada no que se refere ao seu prazo de validade (Ministry for Primary Industries, 2016).

#### 2.4.1. *Shelf-life* da Barra de frutas “Wild Bran”

A barra de frutas “Wild Bran” é maioritariamente constituída por tâmara e avelã, de modo que a sua *shelf-life* depende diretamente da estabilidade destes dois constituintes.

A temperatura ideal para o armazenamento de avelãs varia entre 0 e 10°C, a uma humidade relativa entre os 55% e 70% (Cantwell, 2014), tendo uma *shelf-life* prevista de 24 meses se conservadas com casca a 0°C, diminuindo para 12 meses a uma temperatura de 10°C (Maness, 2004). Segundo dados da Eat-by-Date, as avelãs quando conservadas sem casca a temperatura e humidade ambientes apresentam uma *shelf-life* de 4 a 6 meses (Eat By Date, 2019).

As tâmaras secas conservadas a 20°C podem manter a sua qualidade sem alterações significativas durante anos, sendo os valores ótimos de humidade relativa entre 70 e 75% (Yahia, 2016). Já sob a forma de pasta e a uma temperatura ideal entre 18 e 25°C prevê-se uma *shelf-life* de 18 meses (Al Barakah Dates, 2019).

### 2.4.2. Parâmetros de qualidade alimentar em estudo

Como já referido no ponto 2.3, os *snacks* saudáveis podem ser divididos em duas categorias: os *snacks* secos, no qual se inserem barras de cereais e a fruta desidratada ou liofilizada e os *snacks* húmidos como por exemplo as barras produzidas a partir de fruta fresca ou parcialmente desidratada.

Em ambas as categorias de *snacks* a textura, a par do sabor, é um dos parâmetros que o consumidor mais associa à qualidade alimentar de um *snack*. Sendo certo que, na avaliação da textura de um *snack* húmido, têm-se atributos como “pastoso” e “gomoso”.

É importante salientar que a textura é fortemente influenciada pelo teor de água e pela atividade da água do alimento, conceitos a desenvolver ao longo deste capítulo. Como tal, alterações nestes dois últimos parâmetros poderão alterar significativamente a textura do *snack*, fazendo com que este perca propriedades que o caracterizam.

Assim, na avaliação da qualidade da barra de fruta ao longo do estudo de *shelf-life* é determinante monitorizar três parâmetros de qualidade: teor de humidade; atividade da água ( $a_w$ ) e textura do *snack* de fruta.

#### 2.4.2.1. Teor de humidade

O teor de humidade é normalmente expresso em percentagem por massa de produto e é um parâmetro bastante importante na estrutura e na conservação de um alimento, estando diretamente ligado à sua deterioração microbiológica e química, sendo um dos fatores responsáveis pela taxa de deterioração dos produtos alimentares (Fellows, 2000).

O teor de humidade pode ser expresso de duas diferentes formas: em base húmida (mais conhecida e presente nas tabelas de composição nutricional de alimentos) ou em base seca (amplamente utilizada em cálculos durante o processamento industrial), definidas pelas equações 2.1 e 2.2, respetivamente (Lewis, 1990).

$$H (\%) = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa do produto (água+sólidos)}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$h (\%) = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa seca (sólidos)}} \times 100 \quad (2.2)$$

A estrutura de um alimento é fortemente afetada pelo teor de humidade, ou seja, um alimento com um elevado teor de humidade tende a perder água ao longo da sua vida útil, fazendo com a sua estrutura se altere (pão e produtos de confeitaria, p.e.). Já num alimento com um teor de humidade baixo, a tendência é para que este absorva água e perca a crocância que é característica de certos tipos de alimentos (bolachas e batatas fritas, p.e.). Deste modo, o teor de humidade está diretamente relacionado com a textura de um dado alimento, sendo de máxima importância monitorizá-lo para prevenir, nomeadamente, alterações de textura indesejadas (Fellows, 2000).

A humidade afeta ainda a estabilidade microbiológica e química de um alimento, pois poderá facilitar reações químicas degradativas e ainda possibilitar o crescimento microbiano, comprometendo a segurança alimentar do produto. No entanto, o teor de humidade por si só não é suficiente para avaliar a estabilidade do alimentos, sendo de máxima importância perceber de que forma a água se encontra presente no alimento, ou seja, se está ligada aos solutos do alimento ou se se encontra livre para as reações degradativas. A este parâmetro dá-se o nome de atividade da água ( $a_w$ ), assunto desenvolvido no ponto seguinte (Fellows, 2000).

#### 2.4.2.2. Atividade da água

A atividade da água ( $a_w$ , do inglês *Available Water*) indica o teor de água disponível num alimento para reações químicas, enzimáticas e microbiológicas, ou seja, representa a quantidade de água que não está ligada a nenhum soluto, estando, deste modo, livre para promover as reações acima mencionadas e contribuir para a deterioração do alimento e comprometer a segurança do mesmo (Brennan, 2012). Deste modo, a atividade da água condiciona de forma determinante a *shelf-life* de um produto alimentar (Fellows, 2000).

O parâmetro  $a_w$  resulta da razão entre P (pressão de vapor da água no alimento) e  $P_o$  (pressão de vapor da água pura). Outra forma equivalente de cálculo do  $a_w$  é a divisão de HR (humidade relativa de equilíbrio) por 100. Deste modo, à água pura corresponderá um valor de  $a_w = 1$ , já para qualquer alimento (em que se tem uma mistura de um ou vários solutos) corresponderá um valor de  $a_w < 1$  (Brennan, 2012; Troller, 1978).

A atividade da água é influenciada pelo teor de água no alimento, pela temperatura e pelo teor de sólidos solúveis (°Brix). Logo, quanto maior o teor de sólidos solúveis

(solutos), maior quantidade de moléculas de água que estará ligada a estes e por isso menor será a quantidade de água disponível, resultando num menor valor de  $a_w$  (Fellows, 2000). Assim, torna-se evidente a relação existente e bastante estudada, entre  $a_w$  e reações de deterioração dos alimentos, representada na figura 3.

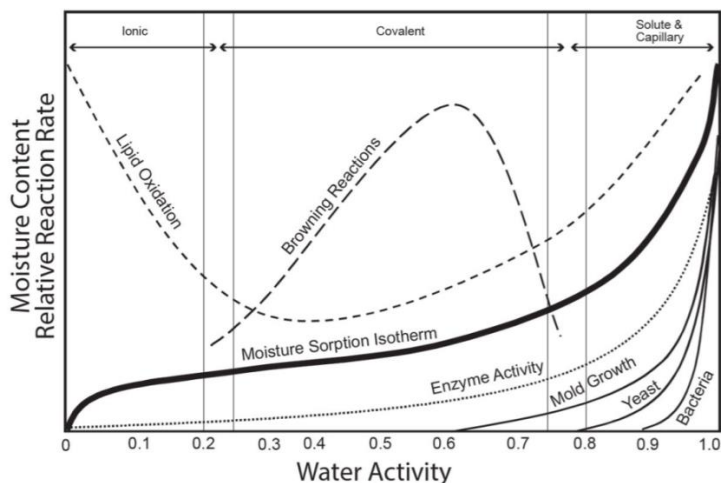


Figura 3 - Velocidade de deterioração dos alimentos em função da atividade da água ( $a_w$ ) (Fonte: [http://manuals.decagon.com/Manuals/13893\\_AquaLab%20Pre\\_Web.pdf](http://manuals.decagon.com/Manuals/13893_AquaLab%20Pre_Web.pdf))

Acima de valores de 0,7, admite-se crescimento microbiano, começando pelo aparecimento de fungos, seguindo-se as leveduras e por fim as bactérias, sendo estas últimas, as mais exigentes a nível de  $a_w$ , necessitando de valores superiores a 0,85 para se desenvolverem.

A oxidação dos lípidos, embora esteja sempre presente em toda a gama de valores de  $a_w$ , possui o seu mínimo perto de 0,3. Já as reações de escurecimento desencadeiam-se a partir de valores de  $a_w$  de cerca de 0,2, atingindo o seu máximo a valores à volta de 0,6.

#### 2.4.2.3. Textura

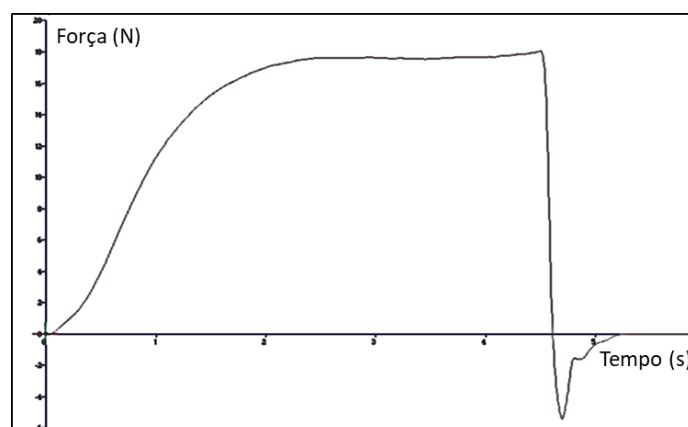
A textura é um parâmetro bastante importante na análise sensorial de produtos alimentares sólidos. De acordo com Cardello (1998), que discutiu várias definições de qualidade alimentar, a textura é uma das principais características associadas pelo consumidor à qualidade de um alimento. Segundo a norma ISO 5492, o conceito de textura é definido como um “conjunto de propriedades mecânicas, geométricas e de superfície de um produto, detetáveis pelos recetores mecânicos e tácteis e, eventualmente pelos recetores visuais e auditivos”.

A textura resulta da estrutura, organização e interação moleculares dos diversos constituintes do alimento. Assim, esta é principalmente afetada pelo teor de humidade, gordura e hidratos de carbono do alimento (Fellows, 2016).

A textura engloba a combinação de vários parâmetros tais com a dureza, coesividade, adesividade, elasticidade, viscosidade e ainda gomosidade (Szczeniak, 1963). Estes podem ser avaliados através de métodos sensoriais (painel de provadores) ou métodos instrumentais.

O texturómetro é um dos equipamentos mais utilizados nos métodos instrumentais, efetuando testes de compressão, penetração, corte e extensão.

No presente estudo, é pertinente realizar um teste de penetração simples num texturómetro a fim de avaliar parâmetros como a dureza e a adesividade. Nesta análise, obtém-se um gráfico chamado texturograma, figura 4, em que representa a força (N) exercida pela sonda aquando da penetração em função do tempo (s), e em que é possível quantificar os parâmetros referidos. A dureza corresponde à força necessária para que a sonda realize uma perfuração com uma determinada profundidade. A adesividade representa o trabalho necessário para superar todas as forças de atração que se geram entre as superfícies do alimento e as quais este contacta, neste caso do teste, a superfície da sonda.



*Figura 4 - Texturograma da barra de frutas em estudo*

O pico máximo do gráfico corresponde à dureza do alimento, ou seja, quanto maior for esse valor, maior será a força exercida pela sonda ao penetrar no alimento. Já a área negativa, representada no gráfico, corresponde à adesividade do alimento, ou seja, ao trabalho que é realizado pela sonda ao sair do alimento.

A avaliação destes dois parâmetros é de extrema importância para o estudo aqui apresentado, uma vez que se trata de um alimento caracterizado, a nível de textura, pelos atributos pastoso e gomoso.

### 2.4.3. Estabilidade Físico-Química e Microbiológica da Barra

O produto mostra-se instável no que diz respeito à manutenção da sua textura ao longo da sua *shelf-life*, uma vez que durante o período de armazenamento, a textura pastosa e gomosa do início tende a tornar-se mais seca e quebradiça. Tal facto, observado pela empresa fabricante WildBran, leva a crer que a barra desidrata ao longo do seu tempo de armazenamento, sendo por isso, aceitável admitir que o produto é sensível à desidratação, pois existem trocas gasosas (vapor de água) entre o produto e o exterior.

De acordo com as observações, análises e dados da WildBran, o produto mostra-se bastante estável do ponto de vista microbiológico e químico, não havendo registo de alterações substanciais a considerar nestes aspetos, pelo menos durante o tempo de prateleira usual do produto no mercado. A referida conclusão é válida, uma vez que o teor de humidade e o valor de  $a_w$  da barra esperados são cerca de 14 - 15% e 0,5 – 0,6, respetivamente. A estimativa do valor de  $a_w$  é explicada pelo valor de sólidos solúveis do produto, especialmente açúcares provenientes das tâmaras (que representam cerca de 45% da composição total da barra). Posto isto, os valores mencionados referentes ao teor de humidade e  $a_w$  não permitem o desenvolvimento microbiano, e situando-se numa gama de valores para os quais as reações químicas degradativas são minimizadas, tendo ainda em consideração a composição rica em compostos antioxidantes da barra, maioritariamente provenientes da tâmara.

As reações de oxidação lipídica, que poderão conferir o sabor a ranço ao produto, sobretudo devido à presença de avelã, são igualmente minimizadas pela presença de antioxidantes, nunca tendo sido detetado qualquer indício de rancificação pela Wild Bran, em períodos de pelo menos 6 meses de armazenamento.

Posto isto, é legítimo prever que durante o período de realização do presente estudo (3,5 meses), a barra não sofra outras alterações físico-químicas e microbiológicas à exceção de transferência de água entre o produto e o exterior e consequentes alterações físicas ao nível da textura.



### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Películas Biodegradáveis

Os biopolímeros em forma de películas utilizados neste estudo foram os seguintes:

- Películas de PLA (VGB 4) em formato de saqueta, fabricado pela empresa Vegware, Reino Unido.
- Película aderente 100% biodegradável fabricada a partir de Mater-Bi® pela empresa Silvex, Portugal.
- Película NaturexFlex™ (VGN 4) em formato de saqueta produzido pela empresa Vegware, Reino Unido.

##### 3.1.2. Barra de frutas “Wild Bran”

O produto em estudo foi uma barra de tâmara, avelã e cacau produzida pela empresa Wild Bran. Cada barra apresenta dimensões de 20x10x9 mm (comprimento x largura x altura), e uma massa de 35 g. A sua textura é pastosa e o seu aspeto é heterogéneo devido à presença de pedaços de avelã, tal como se verifica na figura 5.



*Figura 5 - Barra de tâmara, avelã e cacau*

## 3.2. Caracterização das películas biodegradáveis

### 3.2.1. Espessura

A espessura de cada película foi medida em vários pontos com um micrómetro digital Mitutoyo, Japão.

### 3.2.2. Permeabilidade ao vapor de água

O estudo da permeabilidade ao vapor de água de cada película realizou-se usando um método gravimétrico, em que se criam condições de pressão de vapor de água diferentes em cada um dos lados da película, de modo a induzir a transferência de vapor de água.

Os materiais (PLA, Película de Amido e NatureFlex) foram cortados em círculos de 7 cm de diâmetro e mediu-se a espessura em 3 pontos de cada amostra. Foram realizados triplicados para cada material.

Os círculos de cada película foram selados com silicone para esmerilado no topo de placas de Petri com um diâmetro de 5 cm e contendo 9 mL de uma solução salina de Nitrato de Magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com  $a_w$  igual a 0,534 no seu interior (Delcagon, 2019). Cada placa de Petri foi pesada para o registo da sua massa inicial. De seguida, as placas foram colocadas num exsicador contendo na base uma solução salina (acetato de potássio) com um valor de  $a_w$  de 0,225, ou seja, inferior ao valor de  $a_w$  no interior da placa de Petri, de modo a que se proporcione uma diferença de pressão de vapor de água ( $\Delta p_w$ ) capaz de induzir a sua transferência do interior para o exterior das placas de Petri. Salientar que a escolha das referidas soluções salinas a utilizar neste ensaio foi efetuada de modo a simular as condições do estudo de *shelf-life* a “condições ambientais”, ou seja, valores de  $a_w$  da barra de frutas e de humidade relativa do meio ambiente.

Uma ventoinha foi acoplada ao exsicador para que a resistência à transferência de massa no exterior das placas de Petri seja minimizada. A temperatura e a humidade relativa no exterior da placa de Petri foram medidas com um termohigrómetro (On Set HOB0, EUA), tal como se verifica na figura 6.

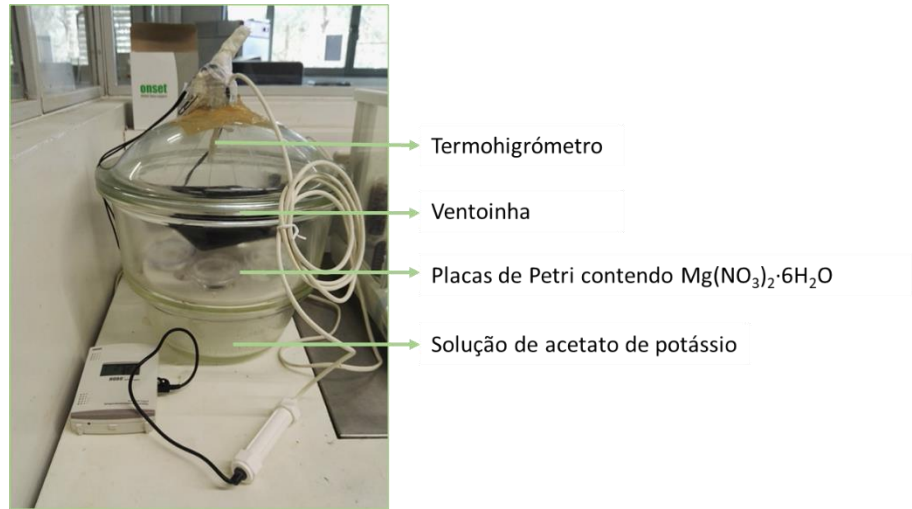


Figura 6 - Exsicador com ventoinha e termohigrómetro instalados, contendo placas de Petri com as diferentes películas em estudo

As placas de Petri foram pesadas em intervalos regulares de duas horas durante 10 h e foram registados os valores de humidade relativa e de temperatura. Deste modo, foi possível quantificar a massa de água evaporada em função do tempo, o que permitiu o cálculo da permeabilidade ao vapor de água seguindo a seguinte equação (Alves *et al*, 2010):

$$WVP = \frac{N_w \times \delta}{P_{w2} - P_{w3}} \quad (3.1)$$

onde WVP é a permeabilidade ao vapor de água ( $\text{mol.m/m}^2\text{sPa}$ );  $N_w$  é o fluxo molar de água através da película ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ );  $\delta$  a espessura da película (m);  $P_{w2}$  a pressão parcial de vapor de água na superfície interna da película (Pa) e  $P_{w3}$  a pressão parcial de vapor de água na superfície externa da película (Pa)

O cálculo de  $P_{w2}$  é feito através da seguinte equação, admitindo que em estado estacionário o fluxo de água medido ( $N_w$ ) é igual ao fluxo de água através da camada de ar estagnado dentro da placa de petri (Alves *et al*, 2010):

$$N_w = \frac{P}{RTz} D_{w-air} \ln \left( \frac{P - P_{w2}}{P - P_{w1}} \right) \quad (3.2)$$

sendo  $P$  a pressão atmosférica (Pa);  $R$  a constante dos gases perfeitos ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ );  $z$  a espessura da camada de ar (m);  $D_{w-air}$  o coeficiente de difusão de água em ar ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ); e  $P_{w1}$  a pressão parcial de vapor de água em contacto com a superfície do líquido (Pa), calculada da seguinte forma:

$$P_{w1} = a_{w1} \times P_w^* \quad (3.3)$$

onde  $a_{w1}$  é a atividade da água da solução saturada do sal utilizado e  $P_w^*$  é a pressão de vapor da água pura (Pa).

A pressão parcial de vapor de água no exterior da placa de Petri ( $P_{w3}$ ) é obtida com base nos valores de humidade relativa medidos, ou seja, da seguinte maneira:

$$P_{w3} = a_{w3} \times P_w^* = \%HR \times \frac{P_w^*}{100} \quad (3.4)$$

onde  $HR$  é a humidade relativa no interior do exsiccador (medido pelo higrómetro).

### 3.2.3. Adsorção de vapor de água

O estudo de adsorção de vapor de água por parte das películas foi realizado através do método gravimétrico. Cada película foi cortada em quadrados de 4x4 cm que foram colocados em suportes de plástico, de modo a manter a sua estrutura e a proporcionar processos de secagem e adsorção uniformes.

As amostras foram previamente secas numa estufa de vácuo contendo sílica gel a 50°C durante 24 horas. Em seguida, foram pesadas numa balança analítica de precisão 0,001 g de modo a obter-se a sua massa seca ( $m_1$ ).

Após este passo, as amostras foram colocadas em exsiccadores com diferentes valores de  $a_w$ , de acordo com a tabela 2, durante três semanas a uma temperatura de 25°C. Foram realizados triplicados para cada película (PLA, Amido e NatureFlex) em cada exsiccador.

*Tabela 2 - Solução salina contida em cada exsiccador na determinação da adsorção de vapor de água*

Exsiccador	HR (%)	$a_w$	Solução salina
1	22,5	0,225	Acetato de Potássio ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ )
2	53,4	0,534	Nitrato de Magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
3	90,1	0,901	Cloreto de Bário dihidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Ao fim das três semanas, as amostras foram de novo pesadas ( $m_2$ ), bem como os suportes plásticos ( $m_3$ ). Assim, torna-se possível o cálculo da quantidade de água absorvida por massa seca de cada amostra, em percentagem, através da seguinte expressão:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (3.5)$$

A isoterma de adsorção de cada material resulta do gráfico em que se tem os valores de  $X$  de cada amostra em função do respetivo valor de  $a_w$  em cada exsicador.

### 3.2.4. Propriedades mecânicas

Os testes de tensão axial e perfuração foram realizados recorrendo a um texturómetro (TA-XTplus, Stable Micro Systems, UK). A espessura de cada material foi medida com um micrómetro digital Mitutoyo, Japão.

#### 3.2.4.1. Ensaaios de tensão axial

Foram cortadas tiras retangulares de 7x2 cm de cada película em estudo, medindo-se a espessura de cada uma delas com um micrómetro, em três pontos diferentes.

Cada tira foi fixada na vertical nas garras do texturómetro, como se apresenta na figura 7. O comprimento inicial útil de cada película foi de 5 cm. A velocidade do teste foi de 0,5mm/s até se verificar a rutura da tira. Foram realizadas 10 repetições para cada material.



*Figura 7 - Teste de tensão axial (após a rutura)*

Os dados registados automaticamente pelo texturómetro referem-se à força necessária para deformar a tira da película até à rutura, em função da distância e do tempo. Sendo assim, é possível o cálculo da tensão na rutura, da deformação na rutura e do módulo de elasticidade.

A tensão na rutura é calculada da seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.6)$$

em que  $\sigma$  é a tensão na rutura (Pa);  $F$  é a força aplicada aquando da rutura (N) e  $S$  é a área da secção reta da tira da película (m<sup>2</sup>).  $S$  é o produto da espessura do material pela largura da tira utilizada, 2 cm neste caso.

A deformação na rutura corresponde ao aumento do comprimento da tira do material relativamente ao comprimento inicial, provocado pela força nela exercida. A deformação na rutura é obtida pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_i}{L_i} \quad (3.7)$$

onde  $\varepsilon$  é a deformação na rutura (adimensional);  $L_i$  é o comprimento inicial da tira do material (cm) e  $L_f$  é o seu comprimento final (cm).

O módulo de elasticidade ou módulo de Young ( $E, Pa$ ) é dado por:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.8)$$

e representa a resistência à deformação na zona de deformação elástica.

#### 3.2.4.2. Ensaio de perfuração

Para os testes de perfuração utilizaram-se amostras de cada película em forma de quadrados de 3x3 cm.

No texturómetro, as amostras foram colocadas sobre uma plataforma com uma abertura de 10 mm de diâmetro no meio e fixadas com fita cola, como se observa na figura 8. Foi utilizada uma sonda de 2 mm de diâmetro, a uma velocidade de 1 mm/s até à rutura da película. Efetuaram-se 10 réplicas para cada uma das películas.



Figura 8 - Teste de perfuração

Os resultados obtidos pelo texturômetro no teste de perfuração consistem na força (N) em função da distância percorrida pela sonda ou do tempo. À semelhança do que acontece nos testes de tensão axial, também aqui se consegue obter a tensão na rutura ( $\sigma$ ) e a deformação na rutura ( $\varepsilon$ ). A tensão na rutura é obtida da seguinte maneira:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{S_p} \quad (3.9)$$

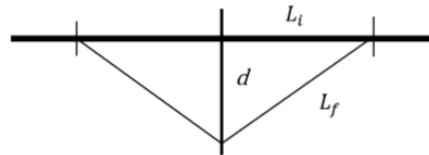
onde  $\sigma_p$  é a tensão na rutura (N/m<sup>2</sup>);  $F_p$  a força aplicada no momento da rutura (N);  $S_p$  a área da película em que a força está a ser aplicada, ou seja, a área de secção reta da sonda (m<sup>2</sup>).

A deformação na rutura é obtida pela seguinte expressão:

$$\varepsilon_p = \frac{L_f - L_i}{L_i} \quad (3.10)$$

onde  $\varepsilon_p$  é a deformação na rutura (adimensional);  $L_f$  o comprimento final da película (máximo);  $L_i$  o comprimento inicial da película. O comprimento final ( $L_f$ ) é calculado através da equação (3.11), tendo como base a figura 9, em que  $d$  é a distância percorrida pela sonda na vertical aquando da perfuração.

$$L_f = \sqrt{L_i^2 + d^2} \quad (3.11)$$

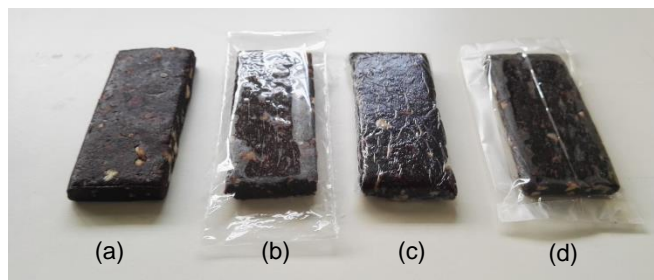


*Figura 9 - Esquema de teste de penetração: Determinação de d*

### 3.3. Estudo de conservação da Barra “Wild Bran”

#### 3.3.1. Acondicionamento e Armazenamento das barras de frutas

Foram utilizadas 84 barras de frutas de 35 g. Foram embaladas amostras em cada uma das películas (poliácido láctico (PLA), película de amido e Natureflex), tal como se apresenta na figura 10, e posteriormente armazenadas ao longo de 110 dias (3,5 meses). Foram ainda armazenadas amostras sem qualquer embalagem que funcionaram como controlo.



*Figura 10 - Embalamento das barras com as diferentes películas: (a) Controlo, (b) PLA, (c) Amido e (d) NatureFlex.*

As condições de armazenamento foram as seguintes: temperatura ambiente média de 23,5°C, humidade relativa ambiente média de 61,3% e presença de luz natural durante 12 horas (figura 11). Em intervalos regulares de tempo, amostras de cada película foram retiradas e analisadas, de modo a analisar um triplicado para cada película.



*Figura 11 - Armazenamento das barras – Estudo a condições ambientais*

No decorrer do ensaio (ao fim de 63 dias), iniciou-se um novo ensaio em paralelo em que o parâmetro *Humidade Relativa* se alterou. Este, decorreu ao longo de 40 dias, em simultâneo com os últimos 40 dias do primeiro ensaio. Deste modo, 16 barras acondicionadas em cada material (Controlo, PLA, Película de Amido e NatureFlex) foram armazenadas num exsiccador contendo uma solução de acetado de potássio, que a 25°C proporcionou uma atividade da água de  $0,225 \pm 0,003$  (Delcagon, 2019),



tal como se apresenta na figura 12. Assim, admitiu-se uma humidade relativa de 22% ao longo do referido ensaio. A temperatura ambiente média registada ao longo do ensaio foi de 25,2°C. Foram analisadas amostras ao fim de 10 e 40 dias, tendo sido feito um duplicado para cada película em estudo.



*Figura 12 – Armazenamento das barras - Ensaio a  $HR = 22\%$  e  $T_{média} = 25,2^{\circ}C$*

### 3.3.2. Determinação do teor de humidade

As amostras foram trituradas num moinho (*ProfiCook PC-KSW 1021* de 200W) durante cerca de 20 segundos, de modo a obter uma mistura homogénea.

A determinação da humidade foi feita segundo o descrito na NP 2966:1993.

Foram pesados cerca de 5 g de amostra numa balança analítica de precisão 0,0001g e colocados numa cápsula de aço inoxidável com tampa previamente tarada. Os recipientes foram colocados na estufa (W.C. HERAEUS HANAU) a 102-105°C até massa constante. Após 10 horas, as cápsulas foram retiradas da estufa, arrefecidas num exsicador e pesadas. O procedimento descrito efetuou-se em triplicado para cada um dos materiais em estudo (Controlo, PLA, Película de Amido e Natureflex).

### 3.3.3. Determinação da atividade da água ( $a_w$ )

O  $a_w$  foi determinado num medidor de atividade da água portátil (Hygrolab Rotronic, UK), com um banho a temperatura de  $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ . O procedimento foi feito em triplicado para cada película em estudo.

### 3.3.4. Textura

Para avaliar a textura das barras recorreu-se a um texturómetro (TA-Xtplus, Stable Micro Systems, UK). Foram efetuados testes de penetração simples a uma velocidade de teste de 1 mm/s com uma sonda cilíndrica de aço inoxidável de 8 mm de diâmetro e uma distância de penetração de 4,5 mm, a uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . O teste foi realizado em triplicado para cada película em estudo, tendo-se realizado 5 perfurações em cada triplicado.

A altura da barra foi medida utilizando uma craveira digital Calibre Digital, Powerfix.

## 3.4. Tratamento estatístico dos resultados

O programa utilizado para efetuar o tratamento estatístico dos resultados obtidos foi o Past 3.26, por Hammer (1999-2019).

A comparação entre amostras, com a finalidade de avaliar a influência do tipo de embalagem e do tempo de conservação nas características das barras em estudo, foi realizada através da análise de variância (ANOVA), com base na aplicação do teste de Tukey para um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das películas biodegradáveis

#### 4.1.1. Espessura

A película de Amido é a mais fina, tendo apresentado uma espessura de 8  $\mu\text{m}$ . As películas de PLA e NatureFlex registaram espessuras iguais, 33  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2. Adsorção de vapor de água

A capacidade de adsorção de vapor de água dos materiais PLA, Amido e NatureFlex está representada na figura 13.

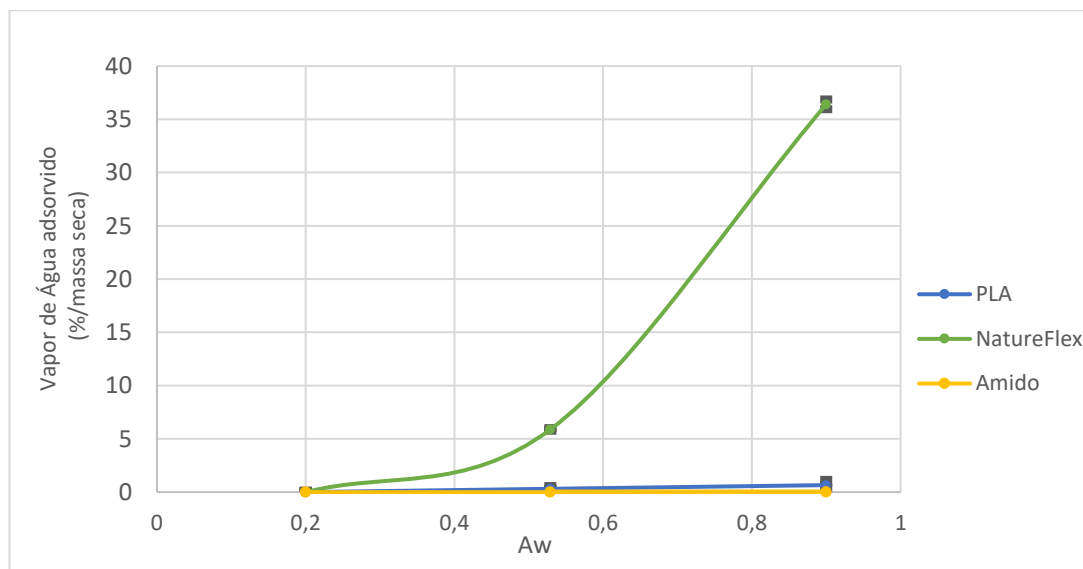


Figura 13 - Adsorção de vapor de água das películas de PLA e NatureFlex. Letras diferentes indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

A película NatureFlex apresenta um comportamento bastante diferente em relação às restantes películas, uma vez que adsorve cada vez mais água com o aumento do valor de  $a_w$ . Já a adsorção por parte da película de PLA mantém-se praticamente constante ao longo de todos os valores de  $a_w$  testados, sendo a sua capacidade de adsorção de vapor de água muito baixa, apresentando um comportamento idêntico à película de amido.

Segundo o modelo Solução-Difusão em que a permeabilidade ao vapor de água (WVP) das películas é igual ao produto entre o coeficiente de difusão da água (D) e a solubilidade de vapor de água na película (S), pode-se admitir que para as películas de PLA e Amido, o valor de WVP dependerá muito mais do coeficiente de difusão de água (Crank, 1975). Assim, o seu valor de permeabilidade ao vapor de água não

deverá ser afetado pelo valor de humidade relativa do meio. Já para o NatureFlex, é espetável que os valores de WVP aumentem com o aumento da humidade relativa, uma vez que a solubilidade na película é tanto maior quanto maior for a adsorção de vapor de água.

No caso específico deste estudo, as embalagens serão armazenadas em condições de humidade abaixo dos 65%, valores para os quais a capacidade de adsorção de vapor de água por parte da película NatureFlex se encontra abaixo dos 20%.

### 4.1.3. Permeabilidade ao vapor de água

Os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água de cada película biodegradável em estudo apresentam-se na figura 14.

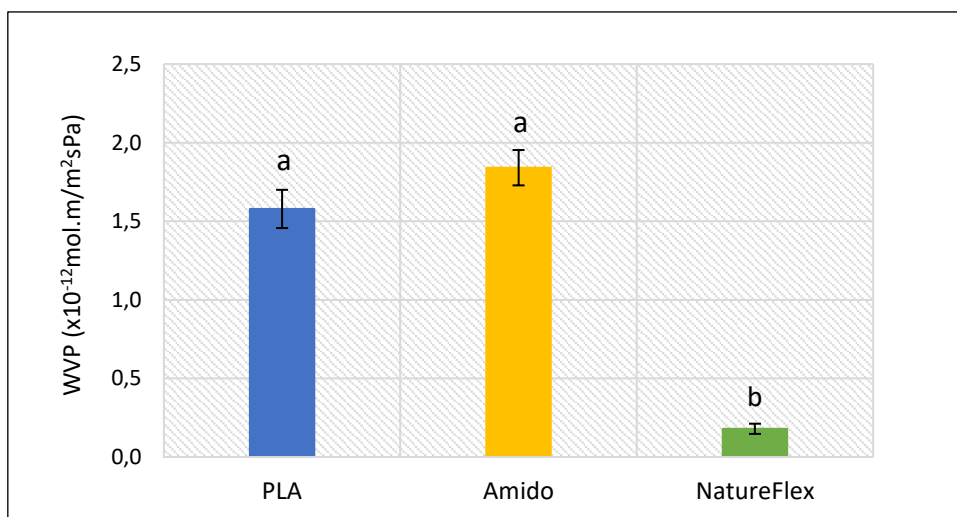


Figura 14 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP), a  $T=28^{\circ}\text{C}$ ,  $HR_1=25\%$ ,  $HR_2=50\%$  ( $\Delta a_w=0,25$ ). Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

A película NatureFlex apresenta o menor valor de WVP observado ( $0,18 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa), sendo por isso o material menos permeável ao vapor de água. Por outro lado, as películas de Amido e PLA mostraram ser as mais permeáveis nas condições estudadas, sendo os seus valores de WVP cerca de 10 e 9 vezes superiores ao valor de WVP da película NatureFlex, respetivamente.

A elevada permeabilidade observada na película de amido já era, de algum modo, esperada dada a natureza hidrofílica das moléculas de amido (Rindlav-Westthing *et al.*, 1998). Os resultados observados para a película de amido estão dentro do intervalo de valores obtidos pela Al Plastics e citados por Gonzalez (2016), para películas à base de amido Mater-Bi:  $1,45 \times 10^{-12}$  –  $2,1 \times 10^{-11}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa. No entanto, revelam-se inferiores a  $9,7 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, valor obtido para películas de amido puro por

Goudarzi *et al.* (2016). Esta diferença pode ser explicada pela presença de celulose e componentes lipídicos na matriz da película Mater-Bi, que são responsáveis pela diminuição do valor de WVP, aumentando assim, a sua barreira ao vapor de água. A possível presença de outras substâncias plastificantes, como o xilitol ou nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , está igualmente ligada à diminuição do WVP e consequentemente ao aumento das propriedades de barreira das películas, tal como verificado por Talja (2007) e Goudarzi *et al.* (2016). Neste último caso, o WVP diminui devido à criação de pontes entre  $\text{TiO}_2$  e os grupos hidroxilo das moléculas de amido, alterando-se assim a sua matriz polimérica (Zhou *et al.*, 2009).

Os valores obtidos para a película de PLA ( $1,58 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa) estão de acordo com os resultados observados por Muller *et al.* (2017) que obtiveram um intervalo de valores entre  $5,55 \times 10^{-13}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa e  $2,22 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa para películas de PLA. Armentano *et al.* (2015) e Rhim *et al.* (2009) obtiveram, para películas de PLA puro (100% PLA), os seguintes valores:  $1,04 \times 10^{-12}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa e  $9,9 \times 10^{-13}$  mol.m/m<sup>2</sup>.s.Pa, respetivamente. Ambos os valores são próximos dos obtidos neste trabalho, o que sugere que a película de PLA em estudo seja pura, ou seja, que não tenha substâncias plastificantes na sua formulação. Caso contrário, seriam de esperar valores de WVP mais baixos, tal como verificou Armentano *et al.* (2015), que confirmou uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água das películas de PLA com o aumento da concentração do plastificante, neste caso foi utilizado o OLA (oligómero de ácido láctico).

Salientar que os resultados experimentais obtidos para o PLA podem ter sido influenciados pela existência incontornável de uma costura demasiado fina ao longo da película testada, que pode apresentar pequenos poros, facilitando assim a passagem de vapor de água. Deste modo, a permeabilidade medida pode estar sobreavaliada relativamente a películas sem costura.

Peelman *et al.* (2016) obtiveram um fluxo de vapor de água de 14,0 g/m<sup>2</sup>.d para uma película de NatureFlex (T=38°C e HR=90%). Devido à impossibilidade do cálculo do valor de WVP pelo desconhecimento de todas as condições em que esta determinação foi realizada, procedeu-se à comparação de fluxos de massa. Assim, o fluxo obtido no presente estudo foi 7,3 g/m<sup>2</sup>.d, um valor inferior ao obtido por Peelman *et al.* (2016). Esta diferença poderá ser explicada pelas diferentes condições de HR em ambos os ensaios, uma vez que, como verificado anteriormente, a adsorção de vapor de água pela película de NatureFlex é bastante diferente para valores de HR de 20 – 50% (condições do presente estudo) e 90% (condições do estudo de Peelman).

Deste modo, para os primeiros valores de HR (20 – 50%) é de prever uma menor adsorção de vapor de água por parte da película, logo um menor fluxo de água em relação ao estudo de Peelman et al. (2016).

Os valores obtidos para o NatureFlex no presente estudo ( $WVP = 0,18 \times 10^{-12} \text{ mol.m/m}^2.\text{s}$ ) são inferiores quer a  $4,5 \times 10^{-12} \text{ mol.m/m}^2.\text{s.Pa}$ , valor obtido por Chambi & Grosso (2011) para películas à base de metilcelulose, quer a  $9,4 \times 10^{-12} \text{ mol.m/m}^2.\text{s.Pa}$ , valor referente a películas de celulose pura (Abdulkhani *et al.*, 2013). Estes factos podem ser atribuídos às diferentes formulações das três películas referidas.

É importante salientar que a comparação dos valores de WVP obtidos experimentalmente, especialmente para películas com materiais hidrofílicos, com valores da literatura, nem sempre é possível, uma vez que a sua determinação depende de vários fatores, tais como: condições do ensaio (temperatura, humidade relativa e  $\Delta a_w$ ) e características da película em estudo (composição química, formulação (% de aditivos/plastificantes) e espessura).

Fazendo uma comparação com polímeros sintéticos, como por exemplo o polietileno de baixa densidade (LDPE), que apresenta um fluxo de vapor de água de  $2,2 \pm 0,3 \text{ g/m}^2.\text{d}$  ( $T=25^\circ\text{C}$  e  $HR=50\%$ ) (Courgneau *et al.*, 2011), verifica-se que o valor obtido para o NatureFlex é cerca de 3,3 vezes superior. No entanto, dentro da categoria das películas biodegradáveis, nomeadamente entre as restantes em estudo, o NatureFlex apresenta uma elevada *performance* como barreira ao vapor de água, sugerindo ser certamente a melhor opção para conservar mais eficazmente produtos alimentares sensíveis à desidratação, tal como a barra de frutas “Wild Bran”.

#### 4.1.4. Propriedades Mecânicas

##### 4.1.4.1. Ensaio de tensão axial

Os valores de tensão e deformação na rutura obtidos nos testes de extensão estão representados nas figuras 15 e 16, respetivamente.

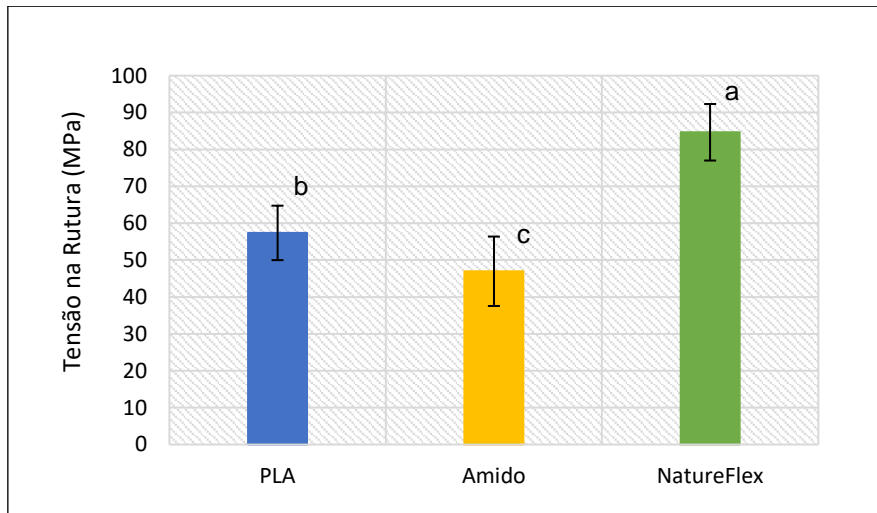


Figura 15 - Tensão na Rutura (MPa) nos ensaios de tensão axial. Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

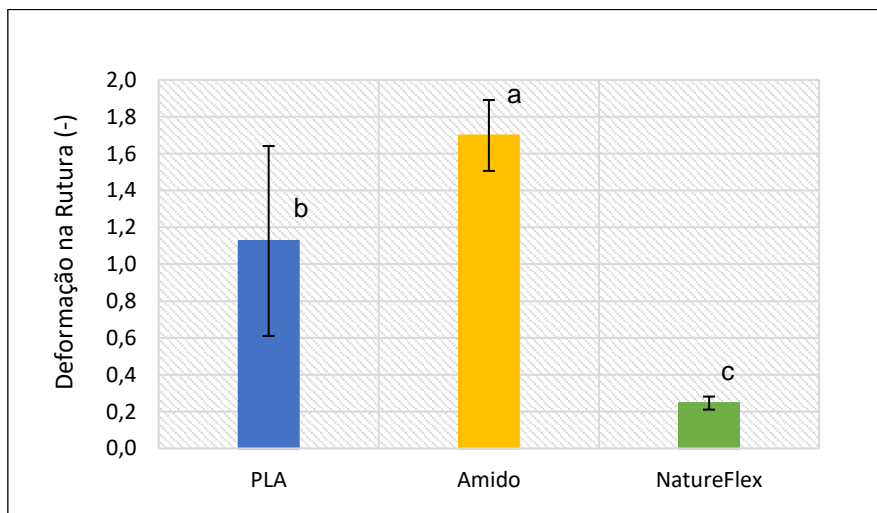


Figura 16 - Deformação na Rutura (-) nos ensaios de tensão axial. Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

A película NatureFlex apresenta o maior valor de tensão na rutura observado (85 MPa) tendo-se verificado o menor valor para o amido (47 MPa). Já no que diz respeito à deformação na rutura, observou-se o inverso, tendo-se registado o maior valor para a película de amido (cerca de 1,70) e o menor valor para a película NatureFlex (0,25). Para ambos os parâmetros (tensão e deformação na rutura), a película de PLA obteve valores intermédios: 57 MPa e 1,13, respetivamente. Posto isto, o NatureFlex é a película mais resistente à deformação, uma vez que foi necessária uma maior força

para a quebrar por extensão. Assim, a película de amido é o material menos resistente à deformação. Por outro lado, esta revela ser a película mais dúctil dado o seu elevado valor de deformação na rutura, sendo a sua capacidade de deformação cerca de 7 vezes superior à do NatureFlex e cerca de 50% maior do que a do PLA.

Os valores de tensão obtidos para a película de amido são semelhantes aos que constam na bibliografia, no entanto para a deformação na rutura, estes mostram-se bastante diferentes. Para películas com 50% de amilose sem plastificantes verificou-se um valor de tensão de 50 MPa e 0,025 para a deformação (Rindlav-Westling *et al.*, 1998), já para películas de 100% de amido, observaram-se valores de tensão e deformação de  $33 \pm 3$  MPa e 0,52, respetivamente (Faria *et al.*, 2012). O facto de os valores de deformação obtidos no presente trabalho serem muito superiores aos dados observados nos estudos acima citados, o que de algum modo já era esperado visto tratar-se de uma película aderente, pode ser explicado pela presença de compostos lipídicos na formulação da película Mater-Bi, tendo uma influência direta na sua matriz e nas suas propriedades mecânicas, tornando-o mais flexível e deformável. Vieira *et al.* (2011) estudaram este mesmo efeito, tendo concluído que estes compostos lipídicos originam películas com elevada capacidade de deformação e baixos valores de tensão e módulo de Young. A presença de plastificantes está igualmente associada a este efeito, tal como verificado por Garcia *et al.* (2006), que obtiveram valores de tensão de 47 MPa para películas de amido puro e 7 MPa para películas de amido com adição de glicerol. Deste modo, a película Mater-Bi estudada, para além da componente lipídica já conhecida poderá ter plastificantes na sua formulação. Segundo estes estudos, e embora a película de amido seja o mais fraco em estudo, seria de esperar valores de tensão mais baixos, o que não se verificou. Tal diferença poderá, em parte, ser justificada pela presença de celulose, responsável por alguma da rigidez da película Mater-Bi®.

Alavi *et al.* (2015) verificou valores de tensão e deformação na rutura de 21 – 60 MPa e 0,025 – 0,06, respetivamente, para películas de PLA. Para películas de 100% PLA, Rhim *et al.* (2009) obtiveram valores de 51 MPa e 0,03. Os resultados de tensão obtidos pelo presente estudo estão de acordo com os acima citados, no entanto, à semelhança do que acontece com a película de amido, observam-se valores de deformação na rutura superiores, o que sugere a presença de plastificantes na formulação da película de PLA, tal como foi estudado por Armentano *et al.* (2015). Segundo este, a capacidade de deformação aumenta com o aumento da concentração do plastificante OLA (Oligómero de ácido láctico), uma vez que este ao penetrar na



matriz polimérica de PLA provoca uma redução da coesão entre as cadeias de macromoléculas da película (Abdelwahab *et al.*, 2012).

Os valores de tensão e deformação na rutura observados estão de acordo com os valores verificados pela empresa fabricante Futamura (2019) e que constam na ficha técnica da película: 70 MPa e 0,22, respetivamente.

Segundo Abdulkhani *et al.* (2013), películas de 100% celulose apresentam uma tensão de 129,7 MPa e uma deformação de 0,247. Este último valor é muito próximo do obtido no presente trabalho, no entanto o valor de tensão é superior, o que indica que a película NatureFlex em estudo demonstra ser mais fraca do que uma película de celulose pura.

Ainda assim, é importante referir que a comparação com outros estudos muitas vezes é dificultada pela falta de informação no que diz respeito à formulação exata das películas estudadas. Lembrando ainda, que pequenas diferenças nas formulações e características das películas ou nos métodos experimentais utilizados conferem grandes diferenças nos resultados obtidos.

Relativamente ao módulo de Young das películas, os resultados apresentam-se na figura 17.

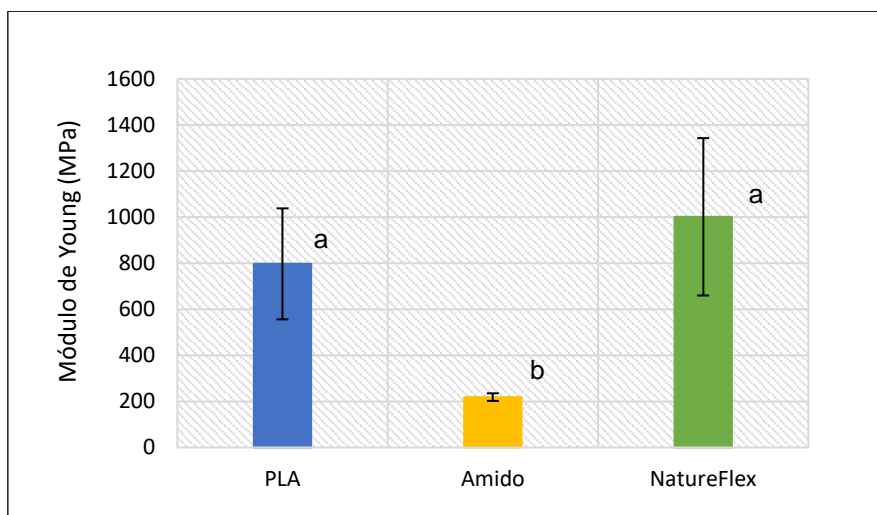


Figura 17 - Módulo de Young (MPa) de cada película nos testes de tensão axial. Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

As películas NatureFlex e PLA obtiveram os maiores valores de módulo de Young, cerca de 4,8 e 4,2 vezes superiores ao valor observado para a película de amido, respetivamente. Deste modo, a película NatureFlex demonstra ser o material mais resistente à deformação elástica em estudo, logo seguido da película de PLA, deixando assim claro que a película de amido é o material menos resistente.

Ao nível da resistência do material, a superioridade da película NatureFlex em relação à película de amido é compreensível, dado que o primeiro é constituído maioritariamente por celulose, um polímero de estrutura e o principal responsável pela estrutura rígida das células vegetais, ao contrário do amido, um polímero de reserva. Para além disso, como já foi referido anteriormente, a película de amido contém substâncias plastificantes na sua formulação, que contribuem para a diminuição do seu módulo de Young.

No que diz respeito à película de PLA, os resultados obtidos (838 MPa) estão de acordo com os verificados por Alavi *et al.* (2015), que variaram entre 400 e 4000 MPa, mostrando-se inferiores a dados da literatura referentes a películas de PLA puro: 1300 MPa (Armentano *et al.*, 2015); 3078 MPa (Li *et al.*, 2017) e 3119 MPa (Chu *et al.*, 2017). Este facto reforça a hipótese colocada anteriormente, na discussão dos valores de deformação: a presença de plastificantes e/ou de nanopartículas na matriz do PLA responsáveis pela diminuição do módulo de Young, ou seja, da resistência do material à deformação.

Em conclusão, o NatureFlex é a película mais resistente à deformação, seguido do PLA que ao contrário deste, já apresenta uma capacidade de deformação maior (cerca de 4,6 vezes superior). A película de amido, embora seja a mais fraca, é a que apresenta uma capacidade de deformação maior, sendo bastante vantajosa quando utilizada como película aderente.

#### 4.1.4.2. Ensaios de perfuração

Nas figuras 18 e 19, estão representados os valores de tensão e deformação na rutura obtidos no teste de perfuração para cada película em estudo.

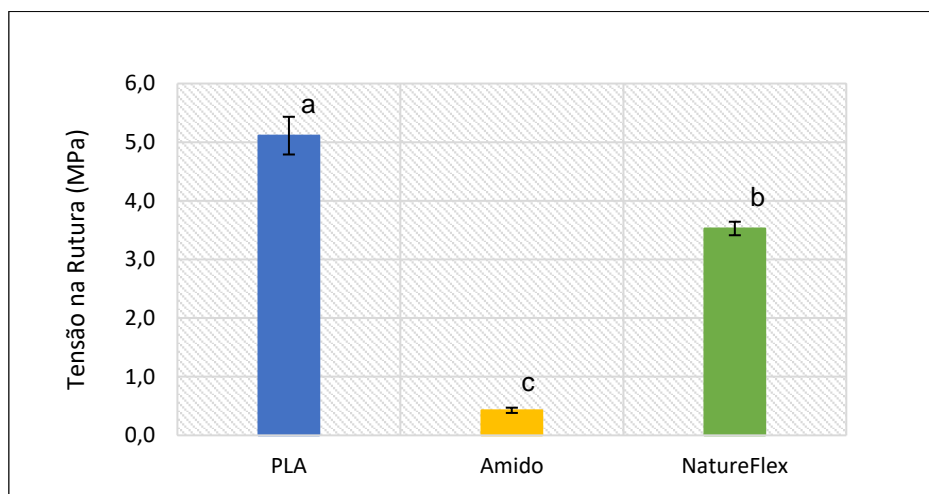


Figura 18 - Tensão na Rutura (MPa) nos testes de perfuração. Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

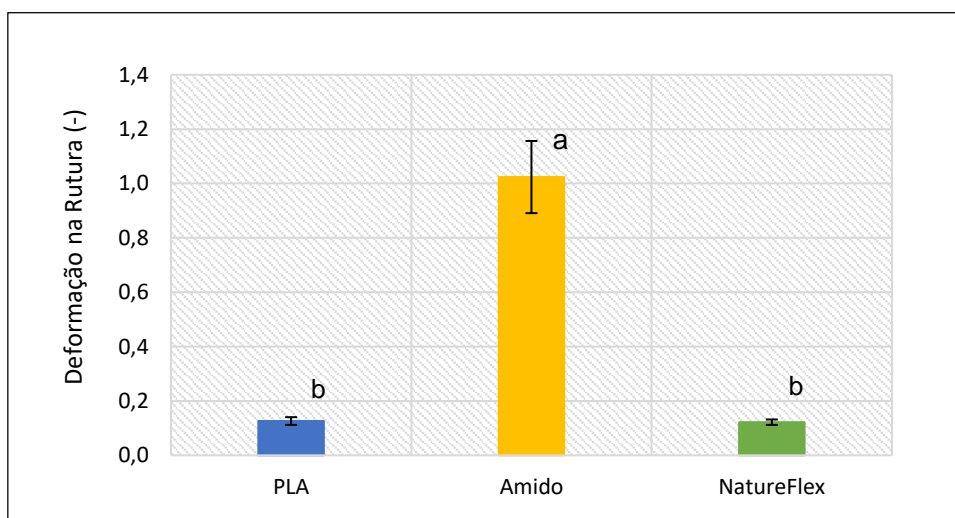


Figura 19 - Deformação na Rutura (-) nos testes de perfuração. Letras diferentes no topo de cada coluna indicam valores significativamente diferentes (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ )

O perfil de tensão e deformação na rutura da película de PLA é o que apresenta mais diferenças em relação ao teste de extensão, uma vez que, quando perfurado, é o material mais forte (5,11 MPa) tendo sofrido uma grande diminuição na sua capacidade de deformação, passando de 1,13 no teste de extensão para 0,126 no teste de perfuração. Assim, apresenta um valor de deformação igual estatisticamente à película NatureFlex que, neste teste, volta a demonstrar uma baixa capacidade de deformação. No entanto, já não é o material mais forte quando sujeito à perfuração como demonstrou ser quando sujeito a um processo de extensão.

Relativamente à película de amido, os valores estão em conformidade com os valores obtidos no teste de extensão. Neste ensaio, a fraqueza da película de amido torna-se muito mais evidente assim como a sua elevada capacidade de deformação (1,02), sendo cerca de 8,5 vezes superior à das restantes películas em estudo.

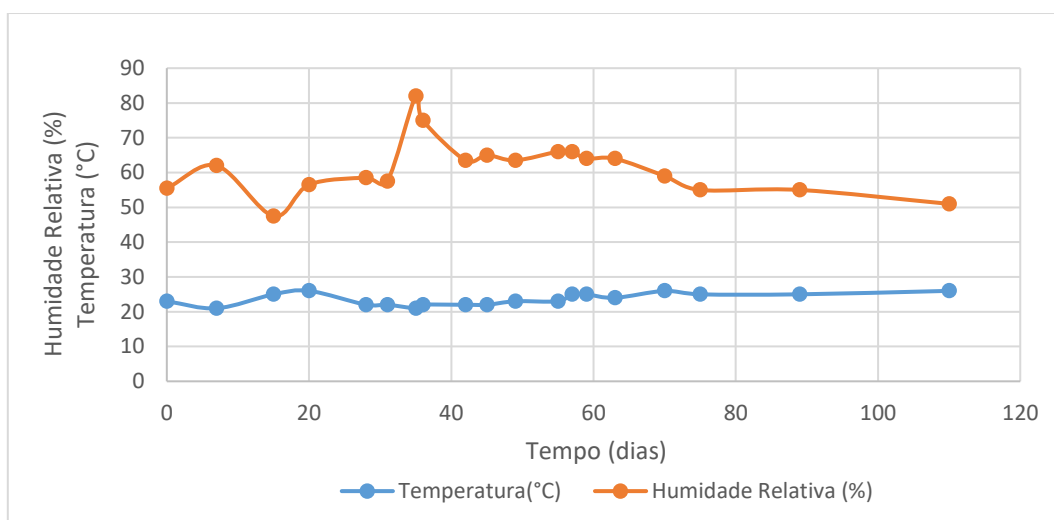
Em conclusão, a película de PLA é a mais forte quando perfurada, enquanto que, por extensão, o material mais forte é a película NatureFlex. Já o material mais fraco e mais deformável, em ambos os testes, é a película de amido.

## 4.2. Estudo de conservação da Barra de frutas “Wild Bran”

### 4.2.1. Variação da Temperatura e da Humidade Relativa

- **Ensaio a condições ambientais**

Na figura 20 apresenta-se o perfil de temperatura e humidade relativa registados ao longo do ensaio efetuado durante 110 dias a condições ambientais.



*Figura 20 - Perfil de Temperatura e Humidade Relativa ao longo do ensaio a condições ambientais.*

Ao longo do tempo, não houve grandes oscilações ao nível das temperaturas registadas, tendo-se verificado uma temperatura média de 23,5°C. Já no parâmetro de humidade relativa, observaram-se algumas alterações, tendo-se verificado um pico mínimo (47,5%) no dia 15 e um máximo (82%) no dia 35. A partir deste momento, a humidade relativa manteve-se entre 60 – 70% até ao 70º dia, em que sofreu uma diminuição para valores entre os 50 – 60% até ao final do ensaio. A humidade relativa média foi de 61,3%.

- **Ensaio a temperatura ambiente e HR de 22%**

Ao longo dos 40 dias deste ensaio registou-se uma média de temperatura de 25,2°C e a humidade relativa monitorizada esteve estabilizada nos 22%.

#### 4.2.2. Teor de humidade

- **Ensaio a condições ambientais**

A figura 21 demonstra o Teor de Humidade (%) das barras embaladas nas diferentes películas, bem como das barras controlo ao longo dos 110 dias do ensaio a temperatura e humidade relativa ambientais.

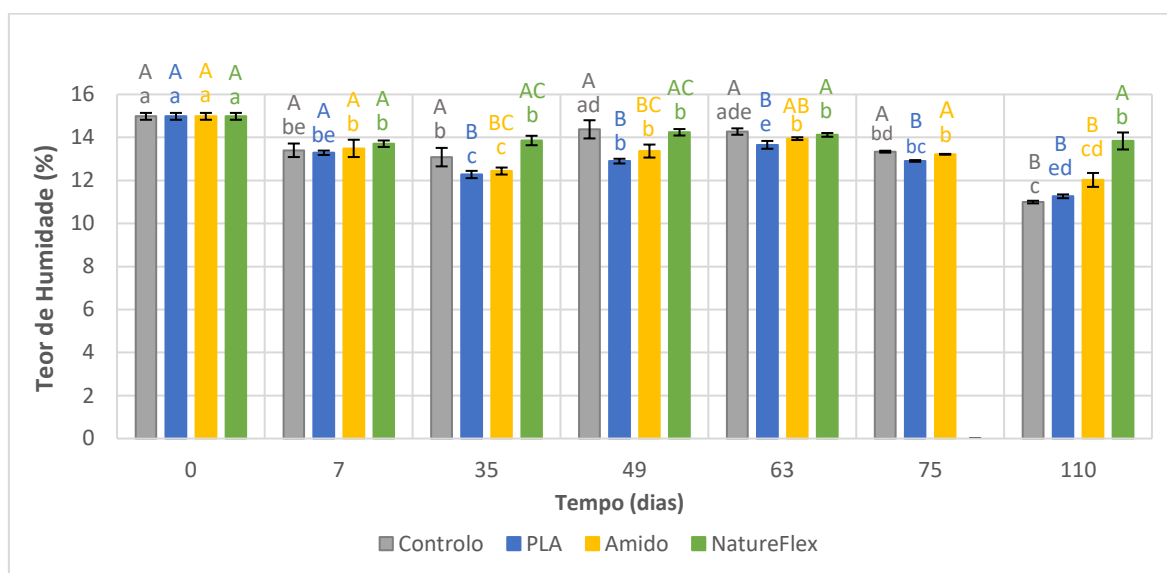


Figura 21 - Teor de humidade (%) das barras registado ao longo do ensaio efetuado a condições ambientais ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$  e  $HR_{média} = 61,3\%$ ). Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey  $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem (em cada tempo). Letras minúsculas referem-se à influência do tempo (para cada embalagem).

Ao longo do ensaio, o teor de humidade de todas as barras sofreu algumas oscilações (positivas e negativas) tendo-se verificado as maiores oscilações nas barras controlo, o que já era esperado, por não possuírem nenhuma embalagem. Já as barras embaladas na película NatureFlex apresentaram as menores oscilações observadas, não sendo estas significativas estatisticamente a partir do 7º dia, admitindo-se por isso, que o seu teor de humidade se manteve constante ao longo do ensaio.

As oscilações negativas e positivas observadas ao longo dos 110 dias estão relacionadas com as variações de humidade relativa (HR) registadas nesse mesmo período de tempo. Ou seja, o produto sofreu processos de desidratação ou reidratação no sentido de manter um equilíbrio sólido-gás (entre a fase sólida da barra e a fase

gasosa da atmosfera). Assim, desde o início do ensaio até ao dia 35, em que se verificaram valores de HR maioritariamente entre os 50 e 60%, observou-se uma desidratação das barras. No entanto, a partir desse dia, a humidade relativa sofreu um aumento passando a situar-se entre 60 – 70%, o que provocou uma reidratação em todas as barras. Uma nova desidratação do produto verificou-se a partir do dia 70, momento em que o valor de HR voltou a diminuir, situando-se entre 50 – 60% até ao final do ensaio.

No início do ensaio, as barras apresentavam um teor de humidade de 14,98%, sendo este valor tomado como ótimo nos parâmetros de qualidade do produto. Apesar de, nos primeiros 7 dias, as três películas apresentarem um comportamento semelhante entre si, ao fim dos 110 dias, tornou-se evidente que a película NatureFlex foi a mais eficaz na manutenção do teor de humidade das barras, tendo-se observado um valor de 13,84% no último dia de ensaio. Já as barras embaladas nas películas de PLA e Amido obtiveram resultados finais inferiores, 11,26% e 12,03%, respetivamente. Estes dois valores são iguais aos valores obtidos nas barras controlo no mesmo período, o que sugere que, para além das *performances* das películas de PLA e de Amido serem equivalentes no 110º dia, a utilização de qualquer uma delas revelou-se também equivalente à total ausência de embalagem, em relação ao parâmetro em análise, para armazenamentos durante 110 dias, em que o produto é sujeito a uma temperatura média de 23,5°C e uma humidade relativa de 61,3%.

Assim, no final do período de conservação ensaiado, verificou-se uma diminuição total do teor de humidade no produto de 7,6% para as barras embaladas em NatureFlex, de 19,7% para as embaladas na película de amido e de 24,8% para as embaladas em PLA.

A melhor *performance* da película NatureFlex já era de algum modo esperada, uma vez que demonstrou ser muito menos permeável ao vapor de água do que as restantes películas em estudo, nos ensaios de WVP efetuados.

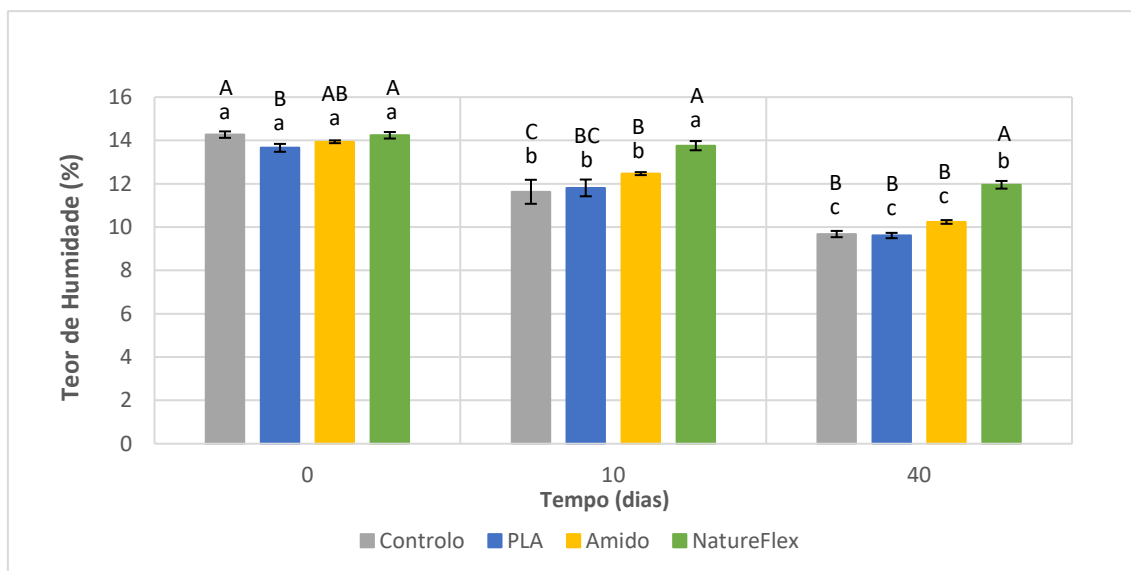
As películas de PLA e de Amido apresentaram um comportamento semelhante na manutenção do teor de humidade do produto na maioria dos pontos de amostragem, incluindo o final. No entanto, nos restantes pontos, a *performance* da película de Amido foi ligeiramente superior à do PLA, chegando até a ser equivalente à do NatureFlex, no dia 63, ao contrário do que era espectável, tendo em conta os ensaios de WVP, em que ambas as películas (Amido e PLA) demonstraram um comportamento equivalente enquanto barreira ao vapor de água. Este facto poderá ser explicado por dois aspetos ligados à conformação da embalagem de PLA. O primeiro

é a existência de uma atmosfera dentro da própria embalagem de PLA (volume não ocupado pelas barras), que proporciona a perda de água por parte do produto para essa mesma atmosfera até se atingir um equilíbrio sólido-gás dentro da embalagem. O mesmo já não acontece com a película de amido, que adere quase na totalidade ao produto. O outro aspeto (já discutido aquando dos ensaios de WVP) prende-se com o facto de a costura da embalagem de PLA ser demasiado fina, podendo apresentar alguns poros, através dos quais a passagem de vapor de água é facilitada. Posto isto, diminuir o espaço livre na embalagem de PLA e aplicar uma costura mais larga e sólida seriam dois fatores a ter em conta para melhorar a *performance* do PLA, enquanto barreira ao vapor de água.

No dia 63, observou-se uma reidratação para todas as barras em estudo, nomeadamente para as barras embaladas em PLA e Amido, tendo-se atingido teores de humidade aceitáveis, o que sugere que temperaturas de 23°C e uma humidade relativa de 65% são consideradas condições ideais para o armazenamento do produto, pois maximizam a *performance* de cada uma das películas em estudo. Poder-se-á ainda afirmar que, estas condições proporcionam uma maior estabilidade do produto no que diz respeito ao seu teor de humidade.

- **Ensaio a Temperatura ambiente e HR de 22%**

A variação do teor de humidade do produto em função do tempo encontra-se representada na figura 22.



*Figura 22 - Teor de humidade (%) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e  $T_{média}=25,2^{\circ}\text{C}$ . Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey  $p<0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.*

Os dados observados no ensaio a HR = 22% vêm evidenciar as conclusões já retiradas no ensaio a humidade relativa ambiente. A película NatureFlex volta a apresentar uma elevada *performance* em relação às restantes películas em estudo (PLA e Amido), demonstrando ser a embalagem mais eficaz na manutenção do teor de humidade do produto, mesmo em condições de HR mais desfavoráveis (HR=22%).

De salientar que, embora a película NatureFlex tenha mantido inalterados os valores de humidade das barras nos primeiros 10 dias do ensaio, estas apresentaram um teor de humidade ao fim dos 40 dias de ensaio de 11,95%, valor significativamente inferior ao inicial (14,24%), tendo-se verificado uma desidratação de 16,1%. Ainda assim, este facto poderá não afetar de forma determinante os valores de textura do produto.

As películas de PLA e Amido comportaram-se de maneira idêntica, não tendo sido capazes de manter constante o teor de humidade do produto durante o ensaio. O comportamento de ambas as películas equivale ainda à ausência de qualquer tipo de embalagem nestas condições de armazenamento (HR = 22% e  $T_{média}=25,2^{\circ}\text{C}$ ) ao longo de 40 dias.



### 4.2.3. Dureza

#### • Ensaio a condições ambientais

Na figura 23 apresenta-se a evolução da dureza das barras ao longo dos 110 dias de ensaio a condições ambientais.

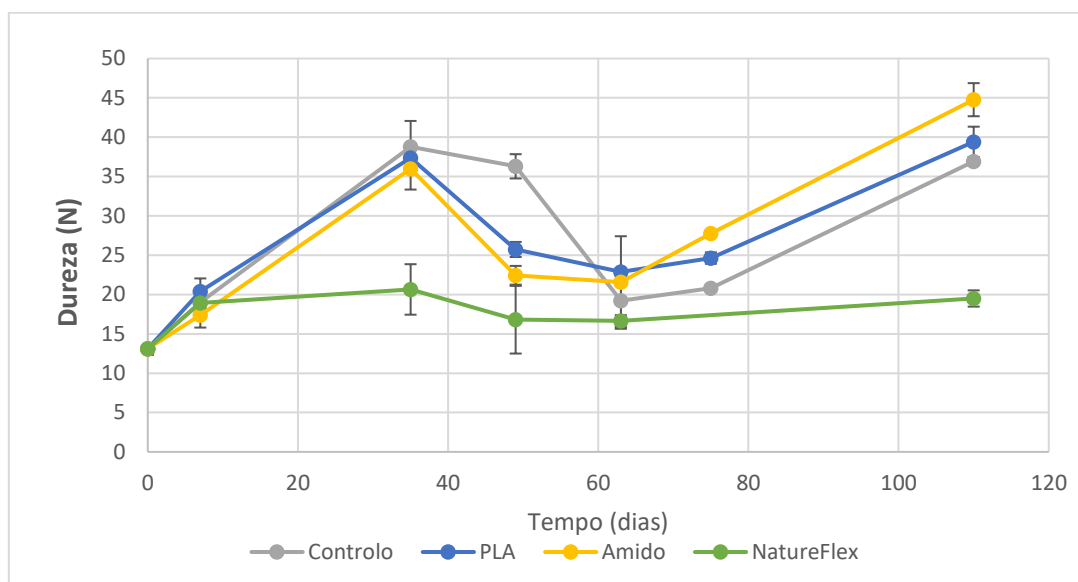


Figura 23 – Dureza (N) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a condições ambientais ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$  e  $HR_{média} = 61,3\%$ ).

Na tabela 3, apresenta-se o tratamento estatístico dos dados do parâmetro dureza apresentados na figura 24.

Tabela 3 – Valores médios de dureza das barras registados ao longo do ensaio.

Dureza (N)				
Tempo (dias)	Controlo	PLA	Amido	NatureFlex
0	13,12±0,72 <sup>Ab</sup>	13,12±0,72 <sup>Ac</sup>	13,12±0,72 <sup>Ad</sup>	13,12±0,72 <sup>Aa</sup>
7	19,00±0,73 <sup>Ab</sup>	20,41±1,64 <sup>Ab</sup>	17,38±1,58 <sup>Abd</sup>	18,93±0,41 <sup>Aa</sup>
35	38,78±3,29 <sup>Aa</sup>	37,37±1,52 <sup>Aa</sup>	35,97±2,63 <sup>Aac</sup>	20,65±3,21 <sup>Ba</sup>
49	36,30±1,54 <sup>Aa</sup>	25,73±0,96 <sup>Ab</sup>	22,45±1,19 <sup>BCbd</sup>	16,80±4,30 <sup>Ca</sup>
63	19,23±3,58 <sup>Ab</sup>	22,88±0,51 <sup>Ab</sup>	21,60±5,81 <sup>Abd</sup>	16,67±0,71 <sup>Aa</sup>
75	20,81±0,42 <sup>Cb</sup>	24,64±0,72 <sup>Bb</sup>	27,76±0,08 <sup>Abc</sup>	—
110	36,90±0,45 <sup>Aa</sup>	39,41±1,93 <sup>Aa</sup>	44,77±2,11 <sup>Aa</sup>	19,50±1,03 <sup>Ba</sup>

Diferentes letras indicam diferenças significativas entre amostras (Teste de Tukey  $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem (linha); Letras minúsculas referem-se à influência do tempo (coluna).

A película NatureFlex, ao contrário das restantes, manteve inalterados os valores de dureza do produto ao longo dos 110 dias de ensaio, em que seu valor final medido ( $D = 19,50\text{ N}$ ) não é significativamente diferente do valor inicial ( $D = 13,12\text{ N}$ ), valor mencionado pela Wild Bran como ótimo nos parâmetros de qualidade do produto.

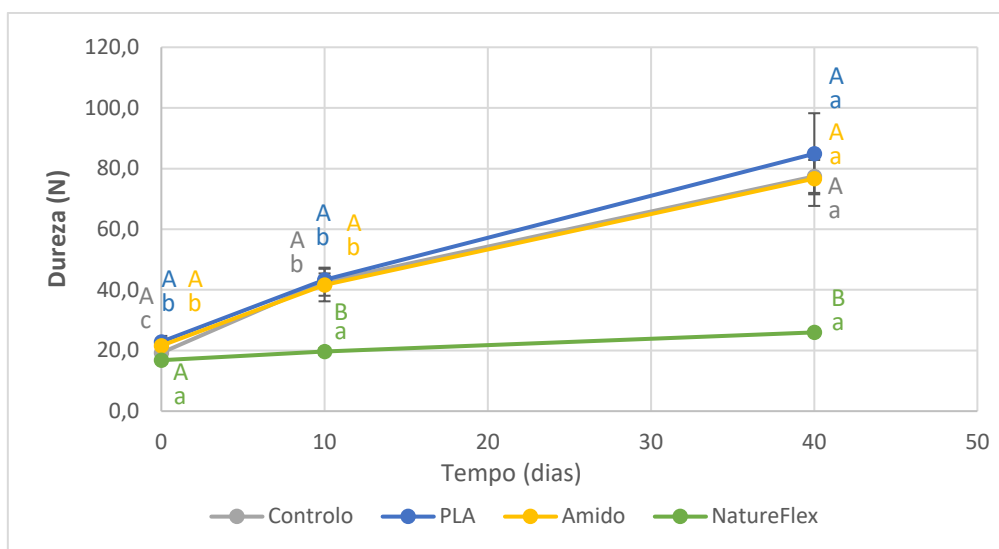
Já as restantes películas (PLA e Amido) apresentaram um comportamento semelhante entre si, revelando, cada uma delas, oscilações significativas ao longo do ensaio. À semelhança do que se verificou para o parâmetro “teor de humidade”, as barras embaladas em ambas as películas apresentaram valores de dureza semelhantes ao das barras controlo na maioria dos pontos de amostragem, incluindo no ponto final (110 dias), o que sugere que quer o PLA, quer a película de Amido se mostram inadequadas na manutenção dos níveis de dureza do produto. Deste modo, o efeito da sua aplicação é semelhante ao da ausência de qualquer embalagem.

No dia 63, os valores de dureza das barras controlo e das barras embaladas nas películas de PLA e Amido baixaram significativamente, atingindo valores equivalentes aos da película NatureFlex, o que reforça uma vez mais o que se verificou no estudo do teor de humidade do produto: valores médios de HR iguais a 65% e uma temperatura de 25°C são as condições ótimas para o armazenamento das barras de fruta. Uma vez que, nestas condições, o produto se mostra bastante estável, sendo minimizada a influência de qualquer uma das três embalagens na sua dureza.

No que respeita à textura da barra, a película NatureFlex é, sem dúvida, a mais adequada e eficaz na manutenção das características desejáveis do produto, no que se refere ao parâmetro da dureza, mantendo valores constantes e iguais ao valor desejado ao longo dos 110 dias de armazenamento a uma temperatura média de 23,5°C e HR média de 61,3%.

- **Ensaio a Temperatura ambiente e HR de 22%**

A variação do parâmetro “Dureza” do produto ao longo de 40 dias de armazenamento a uma humidade relativa de 22% e temperatura ambiente está representada na figura 24.



*Figura 24 – Dureza (N) das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e  $T_{média} = 25,2^{\circ}\text{C}$ . Letras diferentes indicam diferenças significativas (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem (em cada ponto). Letras minúsculas referem-se à influência do tempo (linha).*

Os dados observados neste ensaio estão de acordo com os verificados no ensaio a HR ambiente, ou seja, a película NatureFlex volta a apresentar um comportamento significativamente diferente do das restantes películas e das barras controlo, sendo certo que estas três últimas apresentaram um comportamento semelhante entre si ao longo de todo o ensaio.

A película NatureFlex manteve os valores de dureza do produto sem variações significativas ao longo dos 40 dias de ensaio apresentado um valor final ( $D = 25,97 \text{ N}$ ). Pelo contrário, a dureza das barras embaladas nas películas de PLA e Amido aumentaram de forma bastante significativa, com um comportamento semelhante entre si e as barras controlo.

Embora a película NatureFlex não tenha sido capaz de manter na totalidade os níveis de humidade do produto ao fim de 40 dias, tal facto não teve impacto direto significativo na dureza final do produto.

Em conclusão, estes resultados reforçam a ideia da película NatureFlex ser o material mais eficaz na conservação da textura do produto, no que diz respeito à dureza, no

armazenamento do produto durante 40 dias, a uma HR de 22% e temperatura média de 25,2°C.

#### 4.2.4. Relação: Teor de Humidade vs Dureza da barra

Na análise dos parâmetros “Teor de Humidade” e “Dureza” do produto observou-se uma relação entre ambos, na medida em que a película NatureFlex ao manter o valor de humidade do produto elevado proporcionou valores de dureza mais baixos. Em contrapartida, nos casos das barras controlo e nas barras embaladas nas películas de PLA e de Amido, em que, valores finais de teor de humidade baixos originaram valores finais de dureza elevados.

Deste modo, é possível admitir que a dureza da barra é influenciada pelo teor de humidade da mesma, tal como se comprova na figura 25, que resulta da correspondência verificada entre os valores de humidade e os respetivos valores de dureza obtidos ao longo de ambos os ensaios.

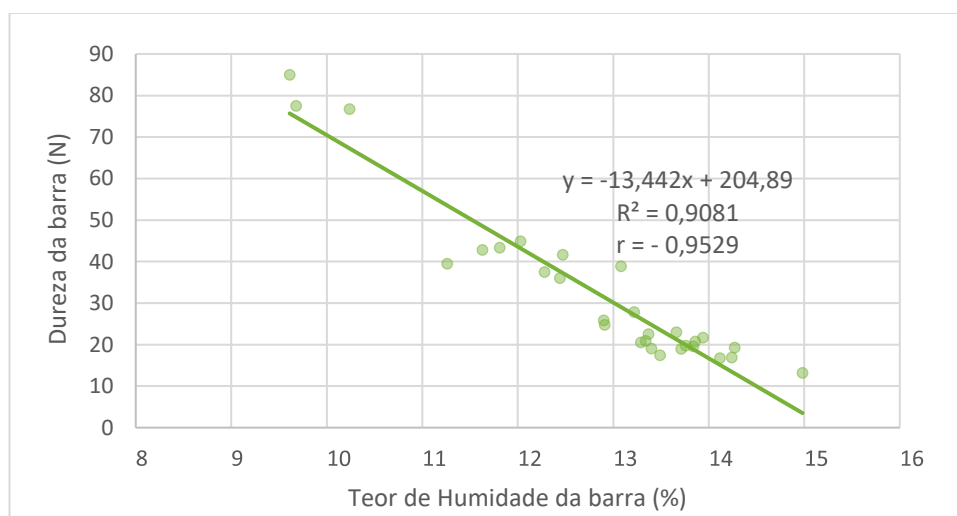


Figura 25 - Dureza (N) em função do teor de humidade (%) da barra de fruta

A nuvem de pontos e o valor do coeficiente de correlação,  $r = -0,9529$ , que está muito próximo de -1 (que significa uma relação linear perfeita, com correlação negativa), sugerem a existência de uma relação linear entre as variáveis “Dureza” e “Teor de Humidade”. Segundo a reta de regressão obtida, estima-se que a dureza da barra aumenta, em média, 13,44 N com a diminuição de 1% do teor de humidade.

A determinação desta relação assume uma grande importância no contexto industrial, uma vez que, de uma forma bastante prática e rápida, é possível estimar a dureza das barras sabendo o seu teor de humidade ou vice-versa.

#### 4.2.5. Atividade da água

- Ensaio a condições ambientais

A variação dos valores de atividade da água ( $a_w$ ) das barras ao longo do tempo de armazenamento a condições ambientais está representada na figura 26.

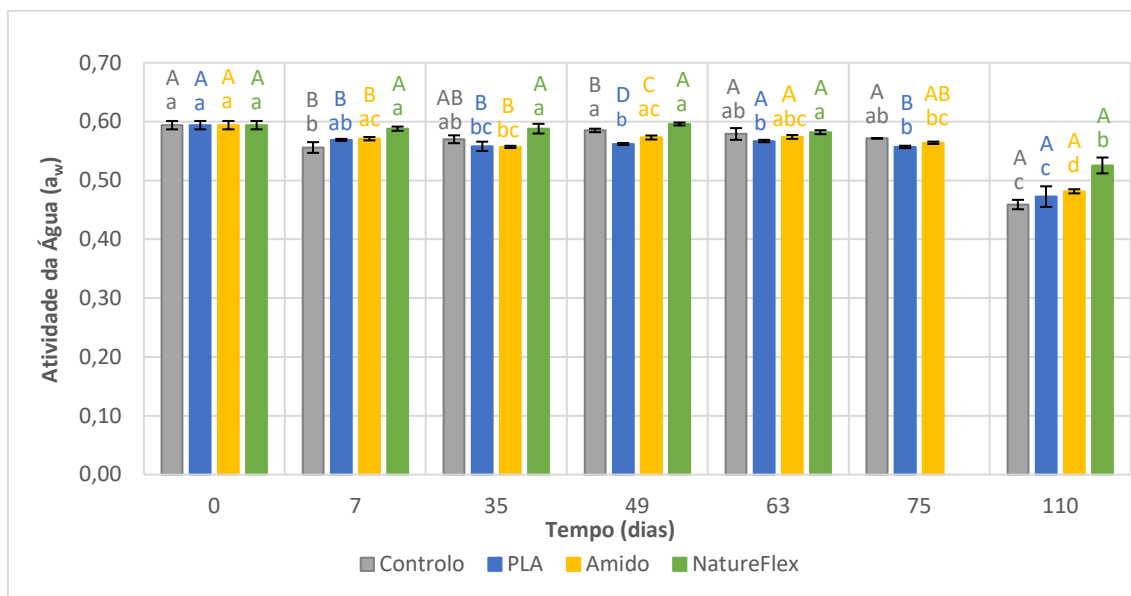


Figura 26 – Valores de  $a_w$  das barras registado ao longo do ensaio efetuado a condições ambientais ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$  e  $HR_{média} = 61,3\%$ ). Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey  $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo

Verificou-se que os valores de  $a_w$  das barras embaladas com a película NatureFlex têm tendência a manter-se superiores em relação aos valores de  $a_w$  observados para as restantes barras, apesar de não se terem verificado diferenças significativas entre si na maioria dos pontos de amostragem ao longo do ensaio.

No fim do ensaio, 110º dia, os valores obtidos para cada barra foram iguais entre si, o que sugere que, na manutenção do valor de  $a_w$ , todas as películas apresentam *performances* equivalentes, não possuindo vantagens perante a completa ausência de embalagem. Tal facto pressupõe uma certa estabilidade por parte do produto, no que diz respeito à manutenção deste parâmetro, que é explicada pela proximidade entre o seu próprio valor de  $a_w$  da barra ( $a_w = 0,59$ ) e o valor de humidade relativa ambiente verificada durante o ensaio ( $HR_{média} = 61,3\%$ ). Outro aspeto a ter em conta é o teor de sólidos solúveis do produto, nomeadamente, o elevado teor de açúcares (cerca de 42%) que contribui para a manutenção do  $a_w$  e da estabilidade do produto.

Em conclusão, todas as películas apresentam comportamentos semelhantes entre si e em relação à ausência de embalagem, embora se tenha observado que a película

NatureFlex revela uma tendência para manter os valores de  $a_w$  do produto superiores relativamente às restantes películas.

- **Ensaio a Temperatura ambiente e HR de 22%**

A evolução dos valores de  $a_w$  do produto ao longo dos 40 dias de ensaio está representada na figura 27.

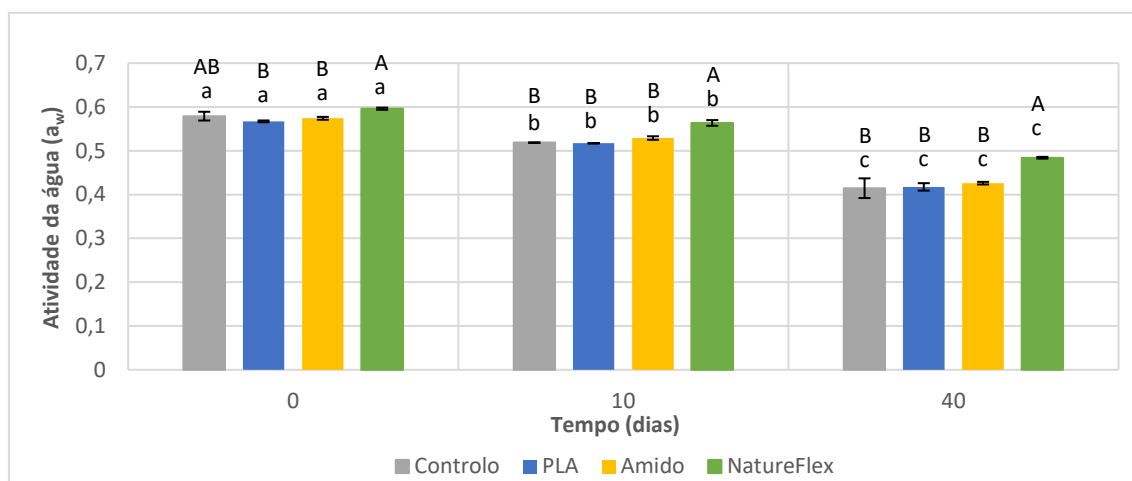


Figura 27 - Valores de  $a_w$  das barras registado ao longo do ensaio efetuado a HR = 22%. Diferentes letras indicam diferenças significativas (Teste de Tukey  $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas referem-se à influência do tipo de embalagem. Letras minúsculas referem-se à influência do tempo.

Neste ensaio, nenhuma película conseguiu manter os valores de  $a_w$  da barra inalterados ao longo do tempo.

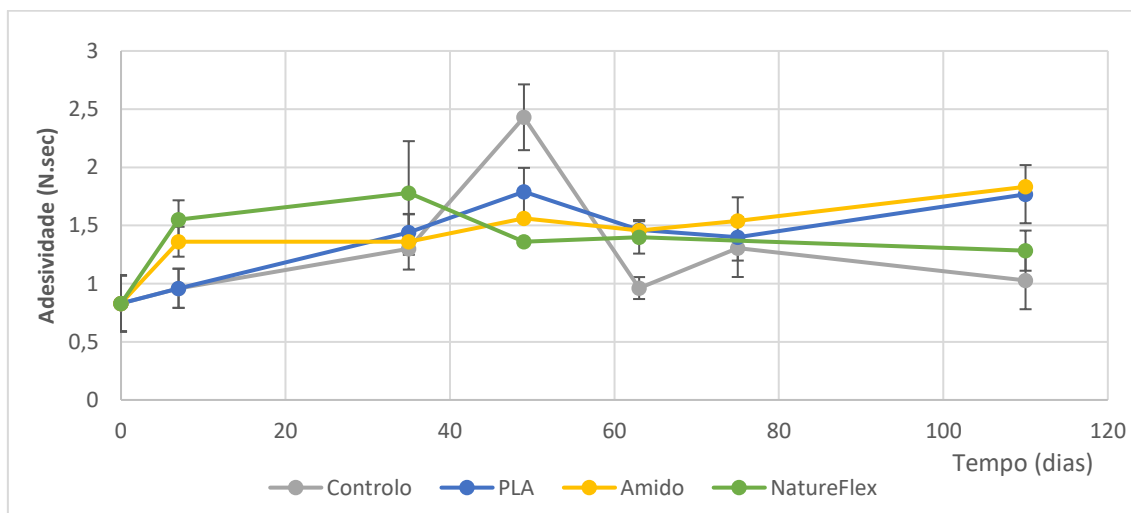
Observou-se uma tendência por parte da película NatureFlex em manter os valores de  $a_w$  do produto superiores, tendo apresentado uma *performance* significativamente diferente para melhor das restantes películas ao longo dos 40 dias. As películas de PLA e de Amido comportaram-se de forma equivalente entre si, obtendo resultados semelhantes às barras controlo (sem embalagem). Deste modo, a conclusão deste ensaio difere do que se concluiu no ensaio a condições ambientais, em que todas as películas apresentaram um comportamento igual entre si.

A estabilidade do produto a alterações de  $a_w$  discutida anteriormente, é novamente notória neste ensaio, uma vez que mesmo em condições de HR de 22%, valor equivalente a  $a_w$  de 0,22, muito inferior ao das barras no início (0,59), o produto não sofre grandes alterações neste parâmetro, não se tendo registado valores finais inferiores a 0,40.

#### 4.2.6. Adesividade

- **Ensaio a condições ambientais**

Os valores de adesividade durante os 110 dias de ensaio a condições ambientais apresentam-se na figura 28.



*Figura 28 - Adesividade das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a condições ambientais ( $T_{média} = 23,5^{\circ}\text{C}$  e  $HR_{média} = 61,3\%$ ).*

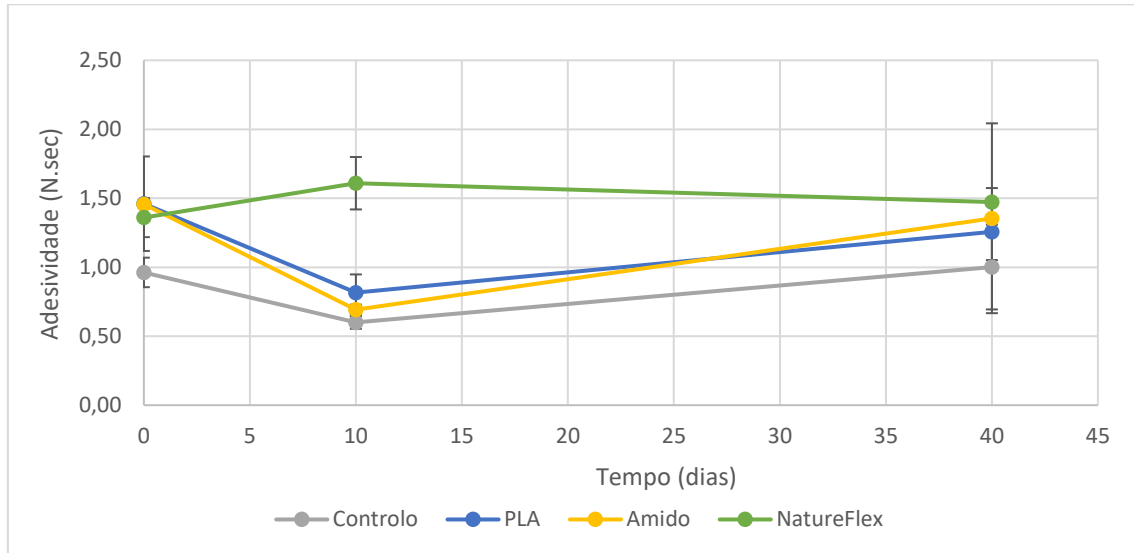
Os valores de adesividade observados para todas as barras ao longo do tempo variaram entre 0,75 e 2,5 N.s, não se notando um comportamento diferenciado entre barras com diferentes películas.

Seria de esperar que a adesividade estivesse relacionada positivamente com os valores do teor de humidade e  $a_w$  da barra, o que se verificou nos dias 7 e 35 somente para as barras embaladas em NatureFlex, que, neste período de tempo, apresentaram valores de  $a_w$  e Humidade superiores às restantes barras, tendo sido verificados valores de adesividade igualmente superiores. No último dia (110ºdia), estas voltaram a mostrar os maiores valores de Humidade e  $a_w$  observados, no entanto, o seu valor de adesividade foi inferior ao das barras embaladas nas películas de PLA e Amido, para as quais se observaram valores de Humidade e  $a_w$  bastante inferiores às barras acondicionadas em NatureFlex.

A elevada variabilidade observada nos valores obtidos, que compromete a análise dos mesmos, poderá ser explicada pelo tipo de sonda utilizada na medição ( $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ) possuir um diâmetro demasiado pequeno, uma vez que a adesividade está relacionada com a área de contacto entre a superfície da barra e da sonda. Assim, será de esperar que a utilização de uma ou mais sondas com diâmetros superiores permita a determinação correta da adesividade do produto.

- **Ensaio a Temperatura ambiente e HR = 22%**

Na figura 29 estão representados os valores de adesividade ao longo dos 40 dias de ensaio a HR = 22%.



*Figura 29 – Adesividade das barras embaladas nas diferentes películas registada ao longo do ensaio efetuado a HR = 22% e  $T_{média} = 25,2^{\circ}C$*

Os valores de adesividade revelam-se pouco conclusivos pelo que já foi mencionado anteriormente no ensaio a condições ambientais. No entanto, neste ensaio, observa-se uma tendência por parte da película NatureFlex em manter os valores de adesividade da barra mais elevados perante as restantes películas. No 10º dia, o comportamento desta película destacou-se em relação às restantes, ao apresentar valores de adesividade superiores, estando estes de acordo com os valores também superiores de Humidade e  $a_w$  das barras observados nesse dia.



## 5. Conclusões e Trabalho futuro

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de três películas biodegradáveis (PLA; Amido; Celulose - NatureFlex) e da sua eficácia na manutenção da textura de uma barra de frutas sensível à desidratação.

A película NatureFlex demonstrou ser o material menos permeável ao vapor de água ( $WVP=0,18 \times 10^{-12} \text{ mol.m/m}^2.\text{s}$ ), enquanto que as películas de PLA e Amido, apresentando um comportamento semelhante entre si, mostraram ser 10 vezes mais permeáveis ao vapor de água.

A película NatureFlex foi a que apresentou uma maior capacidade de adsorção de vapor de água, igual a 36,4% (base seca) para  $a_w$  igual a 0,92.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, a película NatureFlex revelou ser a mais resistente à deformação em ensaios de tensão axial e a de PLA em ensaios de perfuração. Por outro lado, a película de Amido, apesar de ter sido a menos resistente, apresentou uma capacidade de deformação muito superior às restantes, em ambos os testes.

Nos dois estudos de *shelf-life* efetuados a temperatura ambiente e HR diferentes (63% e 22%) monitorizaram-se os seguintes parâmetros de qualidade da barra: Teor de humidade;  $a_w$ ; Dureza e Adesividade. Em ambos os ensaios, a película NatureFlex apresentou uma elevada *performance* e eficácia na manutenção do teor de humidade e textura do produto, destacando-se das películas de PLA e Amido, que se comportaram de forma equivalente entre si, e com resultados semelhantes às barras controlo (sem embalagem).

Em conclusão, a película NatureFlex é a mais adequada e eficaz na manutenção da textura da barra de fruta ao longo de: 110 dias (3,5 meses) de armazenamento ( $T_{\text{média}}=23,5 \pm 1,7^\circ\text{C}$  e  $\text{HR}=50\text{-}70\%$ ) e 40 dias (1,5 meses) de armazenamento ( $T_{\text{média}}=25 \pm 0,7^\circ\text{C}$  e  $\text{HR}=22\%$ ).

Tendo em conta as conclusões retiradas no presente trabalho, torna-se pertinente realizar outros estudos de *shelf-life* em que a performance, enquanto barreira ao vapor de água, da película de PLA seja alvo de um estudo mais detalhado. Deste modo, a prática de diferentes costuras (mais largas) e a diminuição do espaço livre dentro da embalagem de PLA seriam os principais aspetos a considerar em trabalhos futuros.

## 6. Referências Bibliográficas

- Abdelwahab, M., Flynn, A., Chiou, B.; Iman, S.; Orts, W. & Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1822 - 1828.
- Abdulkhani, A.; Marvast, E.; Ashori, A., et al. (2013). Preparation of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposite films using 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 379-386.
- Al Barakah Dates. (2019). Premium Date Paste. Disponível em: <https://www.ingredientsnetwork.com/47/product/100/85/97/Date%20Paste%20-%20Data%20Sheet.pdf> Consultado a: 09/07/2019
- Alasalvar, C. & Shahidi, F. (2009). Tree nuts - *Composition, phytochemicals and health effects*. CRC Press: Boca Raton.
- Alavi, S.; Thomas, S.; Sandeep, K.; Kalarikkal, N.; Varghese, J. & Yaragalla, S. (2015). *Polymers for packaging applications*. Canada: Apple Academic Press, Inc.
- Al-shahib, W. & Marshall, R. J. (2009). The fruit of the date palm: its possible use as the best food for the future? *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 54, 247 – 259.
- Alves, V. D.; Costa, M. & Coelho, I. M. (2010). Barrier properties of biodegradable composite films based on Kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. *Carbohydrate Polymers*, 69, 269-276.
- Amaral, J. S., Casal, S., Citova, I., Santos, A., Seabra, R. e Oliveira, B. (2006). Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition. *European Food Research Technology*, 222, 274-280.
- Amaral, J.; Beatriz, M. & Oliveira, P. (2016). *Avelã: composição química e efeitos benéficos associados ao seu consumo*. In: Riscos e Alimentos – Frutos secos e secados Nº 11.
- Amitec. (2019). *Aplicações do Amido*. Disponível em: <https://amitec.com.br/aplicacoes-do-amido> Consultado a 20/08/2019
- Anónimo. (1970). *Cocoa powder composition and nutritive value*. In: Gordian: Kakaopulves, v70, p. 170 – 172.
- Armentano, I.; Fortunati, E.; Burgos, N.; Dominici, F.; Luzi, F.; Fiori, S.; Jiménez, A.; Yoon, K.; Ahn, J.; Kang, S. & Kenny, J. (2015). Processing and characterization of

plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *eXPRESS Polymer Letters*, 9, N<sup>o</sup>.7, 583–596

Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury: Rapra Technology Limited.

Belgacem, N. & Gandini, A. (2008). *The State of the Art*. In: Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier.

Bertuzzi, M; Vidaurre, E.; Armada, M.; Gottifredi, J. (2006). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80, 972–978.

Bhatia, K.; Asrey, R; Singh, S.; Varghese, E. & Kannaujia, P. (2013). Influence of packaging material on quality characteristics of minimally processed pomegranate. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 83(8), 872-876.

Brennan, J. G. & Grandison, A. S. (2012). *Food Processing Handbook*, 2<sup>a</sup> edição, vol. 1. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Alemanha.

Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo T. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v6.2, 127-139.

Brody, L., Bugusu, B., Han, H., Sand, K., & McHugh, H. (2008). Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science*, 73, 8.

Calabia, B. P.; Tokiwa, Y.; Ugwu, C. U. & Aiba, S. (2010). *Biodegradation*. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Cantwell, M. (2014) *Estimates of Shelf-life of Raw Nuts Held at Different Temperatures* University of California, Davis.

Chambi, H. & Grosso, C. (2011). Mechanical and water vapor permeability properties of biodegradables films based on methylcellulose, glucomannan, pectin and gelatina. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 31 (3), 739 - 746.

Chiou, B. S.; Glenn, G. M.; Imam, S. H.; Inglesby, M. K.; Wood, D. F.; Orts W. J. (2005) *Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products*. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis.

Choi, E.; Kim, C. & Park J. (1999). Structure–property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37, 17.

Chu, Z.; Zhao, T.; Li, L. et al. (2017). Characterization of Antimicrobial Poly (Lactic Acid)/Nano-Composite Films with Silver and Zinc Oxide Nanoparticles. *Materials (Basel)*, 10(6), 659

Colomines, G.; Ducruet, V.; Courgneau, C. et al., (2017). Barrier properties of poly (lactic acid) and its morphological changes induced by aroma compound sorption. *Polymer International, Wiley*, 59 (6), 818-826.

Courgneau, C.; Domenech, S.; Guinault, A. et al. (2011). Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 362–371.

Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. 2ª edição. Oxford, Clarendon.

D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, & A. Bohn. (2005). *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*, in *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 44, nº 22, 3358–93.

Darby D. (2012). Bioplastics Industry Report. *BioCycle*, 53 (8), 40.

De Paoli, M. A. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber.

Decagon. (2019). *Temperature Dependence of the Water Activity of Saturated Salt Solutions*. Disponível em: [http://manuals.decagon.com/Application%20Notes/13463\\_Temp%20Dependence%20of%20the%20Aw%20of%20Sat%20Salt%20Solutions\\_Print.pdf](http://manuals.decagon.com/Application%20Notes/13463_Temp%20Dependence%20of%20the%20Aw%20of%20Sat%20Salt%20Solutions_Print.pdf) Consultado a 06/05/2019

Eat By Date. (2019). *How Long Do Nuts Last?* Disponível em: <http://www.eatbydate.com/proteins/nuts/how-long-do-nuts-last-shelf-life-expiration-date/> Consultado a 08/07/2019

Ecycle. (2019). Plástico PLA: alternativa biodegradável e compostável. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/8-tecnologia-a-favor/738-pla-o-plastico-compostavel.html> Consultado a 10/03/2019

EUROSTAT (2019). *Packaging waste statistics* Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics->

[explained/index.php/Packaging\\_waste\\_statistics#Waste\\_generation\\_by\\_packaging\\_material](http://explained/index.php/Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material) Consultado a: 23/07/2019

Faria, F.; Vercelheze, A.; Mali, S. (2012). Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. *Quím. Nova*, 35 (3), 487-492.

Farrin, J. (2005). *Biodegradable Plastic from Natural Sources*. Institute of Packaging Professionals.

Fellows P. J. (2016). *Tecnologia do Processamento de Alimentos - Princípios e Prática*, 4ª Edição. Artmed, Brasil.

Ferreira A.; Alves V.; Coelho, I., (2016). *Polysaccharide-Based Membranes in Food Packaging Applications*. *Membranes*, 6(2), 22.

Fischer, H. & De Vlieger, J. (2009). Starch-Based Nanocomposites Using Layered Minerals. In: Yu, L. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Food Packaging Forum. (2017). *Food Packaging Health, Food Packaging Materials*. Disponível em: <http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/food-packaging-materials>. Consultado a 21/05/2019

Frost K. (2010). Thermoplastic Starch Composites and Blends. School of Applied Sciences – College of Science Engineering and Health – Universidade RMIT, Austrália.

Garcia M., Pinotti, A. & Zaritzky, N. (2006). Physicochemical, Water Vapour Barrier and Mechanical Properties of Corn Starch and Chitosan Composite Films. *Starch*, 58, 453-463.

Gonzalez, I. (2016). *Characterization of a biodegradable starch based film - Application on the preservation of fresh spinach*. Lisboa: ISA. Tese de Mestrado.

Gorito, G., Teixeira, A. & Tselikova, A. (2017). *Identificação e descrição dos processos de produção do PLA e a sua valorização*. FEUP, MIEMM e GATR, Universidade do Porto.

Goudarzi, V.; Shahabi-Ghahfarrokhi, I. & Babaei-Ghazvini, A. (2016). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO<sub>2</sub> bio-nanocomposite: Characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 306-313.

Halley, P. F. (2005). Thermoplastic starch biodegradable polymers. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Cambridge: Woodhead Publishing.

INSA (2019). Tabela da Composição de Alimentos (TCA). Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge Disponível em: <http://www2.insa.pt/sites/INSA/Portugues/AreasCientificas/AlimentNutricao/AplicacoesOnline/TabelaAlimentos/PesquisaOnline/Paginas/DetailheAlimento.aspx?ID=IS702>

Consultado a: 12/08/2019

Institute for Bioplastics and Biocomposites. (2017). *Biopolymers – facts and statistics*. Disponível em: [https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter\\_broschueren/Biopolymers-Facts-Statistics\\_2017.pdf](https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/Biopolymers-Facts-Statistics_2017.pdf) Consultado a: 28/06/2019

IRI Growth delivered (2018). Top categories performance overview in key European market – IRI Special report. Disponível em: <https://www.iriworldwide.com/IRI/media/IRI-Clients/International/Top-Categories-Special-Report-2018.pdf> Consultado a: 11/06/2019

Jun C. L. (2000). Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 33–37.

Kilcast D. & Subramaniam, P. (2000) *What is shelf-life?* In: *The stability and shelf-life of food* Woodhead Publishing, Cambridge, England.

Kostic, J. (1997). Cocoa alkalization. *The Manufacturing Confectioner*, 6, 128 – 130.

Li, W.; Zhang, C.; Chi, H.; Li, L.; Lan, T.; Han, P.; Chen, H. & Qin, Y. (2017). Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly (Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles. *Molecules* 22(7), 1170.

Lim, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 8.

Liu, L. (2006). *Bioplastics in Food packaging: Innovative Technologies for Biodegradable Packaging*. San Jose State University.

Liu, H.; Song, W.; Chen, F.; Guo, L. & Zhang, J. (2011). Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. *Macromolecules*, 44, nº6.

Lord B. (2008). *The food industry in the United States*. In: Brody AL, Lord J, editors. *Developing new food products for a changing market place*. 2ª ed. Boca Raton, Fla.: CRS Press., 1–23

Lu, D.; Xiao, C. & Xu, S. (2009) Starch-Based Completely Biodegradable Polymer Materials. *Express Polymer Letters*, 3, 366-375.

Macedo, M. J. (2015). *Produção de bioplásticos a partir de agro-resíduos*. BUM - Dissertações de Mestrado Integrado, Universidade do Minho.

Maguire, L. S.; O'Sullivan, S. & Galvin, K. (2004). Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. *Internatonal Journal of Food Science and Nutriton*, 55, 171-178.

Mali, S., Grossman, M. & Yamashita, F. (2010). Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Ciências Agrárias*, 31 (1), 137-155.

Maness, N. (2004). *Hazelnut*. In: *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks* (K.C. Gross, C.Y. Wang & M. Saltveit). USDA Agricultural Handbook 66.

Mani, R. & Bhattacharya, M. (2001) Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, 37, 515–526.

Marketing Worldwide (2019). *Millennials, os maiores consumidores de snacks saudáveis*. Disponível em: <https://www.tlcmarketing.com/Market/pt/Article/Post/Millennials-os-maiores-consumidores-de-snacks-saudaveis> Consultado a: 19/05/2019.

METER Group, Inc. (2018). AquaLab Pre - Water Activity Meter. Disponível em: [http://manuals.decagon.com/Manuals/13893\\_AquaLab%20Pre\\_Web.pdf](http://manuals.decagon.com/Manuals/13893_AquaLab%20Pre_Web.pdf) Consultado a 15/05/2019

Minifie, B. (1989). *Chocolate, cocoa and confectionery – science and technology*. 3ª edição. Nova York: AnAv., 904.

Ministry for Primary Industries. (2016). Guidance Document: How to Determine the Shelf Life of Food. New Zealand Government. Disponível em: <http://www.foodsafety.govt.nz/industry/general/labelling-composition/> Consultado a: 11/07/2019

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Selke, S. E.; Harte, B. R. & Hinrichsen, G. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction*. Boca Raton: Taylor & Francis.

Muller, J.; González-Martínez, C. & Chiralt, A. (2017). Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials (Basel)*, 10(8), 952.



Muncke, J. (2009). Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of The Total Environment*. 407(16), 4549-4559.

Nielsen (2019). *Voltar às raízes na alimentação saudável*. Disponível em: <https://www.nielsen.com/pt/pt/insights/Reports/2019/back-to-roots-in-healthy-eating.html>. Consultado a 29/04/2019.

Nishida, H. (2010). *Thermal Degradation*. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Norma ASTM D6400-04. (2010) Standard Specification for Compostable Plastics.

Novamont. (2019). *Mater-Bi®*. Disponível em: [https://uk.novamont.com/page.php?id\\_page=74&id\\_first=74](https://uk.novamont.com/page.php?id_page=74&id_first=74) Consultado a 25/04/2019

Ozdemir, M. & Floros J. (2004). Active food packaging technologies. *Food Science and Nutrition*, 44, 185–193.

Packaging Impressions. (2009). *Which? Gives NatureFlex its Seal of Approval*. Disponível em: <https://www.packagingimpressions.com/article/which-magazine-gives-innovia-films-natureflex-its-seal-approval-407399/> Consultado a: 25/06/2019

Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible materials. *Journal of Food Science*, 58 (6), 1361–1370.

Parvin, S., Easmin, D.; Sheikh, A.; Biswas, M.; Sharma, S.; Jahan, M.; Islam, M; Roy, N. & Shovon, M. (2015). Nutritional Analysis of Date Fruits (*Phoenix dactylifera* L.). Perspective of Bangladesh. *American Journal of Life Sciences*, 3 (4), 274-278.

Peelman, N.; Ragaert, P.; Verguldt, E.; Devlieghere, F. & Meulenaer, B. (2016). Applicability of biobased packaging materials for long shelf-life food products. *Packaging Res.*, 1, 7–20.

Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers. (2018). *Plastic - The Facts 2018. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*. Disponível em: [https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf) Consultado a 20/05/2019

Plastval. (2019). *O plástico e o Ambiente*. Disponível em: <http://www.plastval.pt/index.asp?info=plastico/ambiente> Consultado a 14/05/2019



- Poças, M.; Oliveira, J., Pereira, J.; Brandsch, R. & Hogg, T. (2011). Modelling migration from paper into a food stimulant. *Food Control*, 22, 303-312.
- Pradella, C. (2006). *Biopolímeros e Intermediários Químicos*. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação, São Paulo.
- Ramesh, M.; Mitchell, J. & Harding, E. (1999). Amylose content of rice starch. *Starch*, 51, 311–313.
- Ratto J. A., et al. (1999) Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer*, 40, 6777–6788.
- Rhim J.; Hong, S. & Ha, C. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT Food Sci. Technol.*, 42, 612–617.
- Rindlav-Westling A.; Stading, M; Hermansson, A. & Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 36, 217-224.
- Robertson, G. (2012). *Food Packaging Principles and Practice*. 3ª edição, CRC Press, Boca Raton, EUA.
- Rudnik, E. (2008). *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier.
- Ryu, Y.; Rhim, J.; Roh, H. & Kim, S. (2002). Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35, 680–686.
- Schenkel, H. (1973). Colour fromation in the Dutch processing of cocoa. *Manufacturing Confectioner*, 53, 8, 26 – 28, 32 – 33 e 10, 44.
- Schweitzer, J; Gionfra, S.; Pantzar, M.; Mottershead, D.; Watkins, E.; Petsinaris, F.; ten Brink, P.; Ptak, E.; Lacey, C. & Janssens, C. (2018). Unwrapped: How throwaway plastic is failing to solve Europe's food waste problem (and what we need to do instead). Institute for European Environmental Policy (IEEP), Bruxelas. *Classification of textural characteristics. J. Food Sci.* 28, 385 – 389.
- Talja R. (2007). *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols*. Department of Food Technology – Universidade de Helsinki, Finlândia.
- Torres, F.; de Medeiros, F.; Oliveira, O.; Machado, A.; Nogueira, P. & Vieira, E. (2012). Desenvolvimento de processo de produção de Poli (ácido láctico) In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais* em Joinville, 20. São Paulo, Metallum Eventos Técnicos e Científicos. Disponível em:

[http://www.metallum.com.br/20cbecimat/resumos/trabalhos\\_completos/401-049.doc](http://www.metallum.com.br/20cbecimat/resumos/trabalhos_completos/401-049.doc)  
[Consultado a 15/04/2019](#)

Troller, J. & Christian, J. (1978). *Water Activity and Food*. Academic Press, EUA.

Valentini, N.; Rolle, L.; Stévigny, C. & Zeppa, G. (2006). Mechanical behaviour of hazelnuts used for table consumption under compression loading. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1257–1262.

Vayalil, P. K. (2002). Antioxidant and mutagenic properties of aqueous extract of date fruit (*Phoenix dactylifera* L. Arecaceae). *J. Agric. Food Chem.*, 50, 610–617.

Vieira, M., da Silva, M., Santos, L. & Beppu, M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A Review. *European Polymer Journal*, 47 (3), 254-263.

WARC by Ascential (2018). *Busy Europeans opt for healthy snacks*. Disponível em: [https://www.warc.com/newsandopinion/news/busy\\_europeans\\_opt\\_for\\_healthy\\_snacks/40280](https://www.warc.com/newsandopinion/news/busy_europeans_opt_for_healthy_snacks/40280) Consultado a 10/06/2019

Yahia, E. (2016) Dates. In: *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks* (K.C. Gross, C.Y. Wang and M. Saltveit, eds.). USDA Agricultural Handbook 66.

Zhang, J. & Sun, X. (2005). *Poly (lactic acid)-based bioplastics*. In: Smith, R. *Biodegradable Polymers for Industrial Application*. Woodhead Publishing, Cambridge.

Zhou, J.; Wang, S. & Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal Food Sci*, 74 (7), 50–56.